Struktur und Adsorptionsverhalten SERS-aktiver Silberfilme untersucht mit Photoemissions- und Thermodesorptions-Spektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Johannes Eickmans
aus Goch

Düsseldorf
Januar 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0065

Struktur und Adsorptionsverhalten SERS-aktiver Silberfilme untersucht mit Photoemissions- und Thermodesorptions-Spektroskopie

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Johannes Eickmans
aus Goch

Düsseldorf
Januar 1985

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Otto
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Stark

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 1. 1985

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick 4

2.1 Oberflächenverstärkter Ramaneffekt 4
2.1.1 Klassische Modelle 6
2.1.2 Physikalische und chemische Modelle 8
2.2 Struktur der Silberfilme 12
2.3 Photoemissions-Spektroskopie 19
2.3.1 Allgemeines zur Photoemissions-Spektroskopie 19
2.3.2 Chemische Verschiebung und Relaxation 21
2.3.3 Oberflächenzustände und Oberflächensensitivität 22
2.3.4 Photoemission von Adsorbaten 24
2.3.5 Photoemission von Xenon und Austrittsarbeit 26
2.4 Thermodesorptions-Spektroskopie 33

3. Experimentelle Techniken und Probenpräparation 39

3.1 Ag-Quelle und Probenpräparation 39
3.2 C/Pt-Abdrücke und Elektronenmikroskopie 41
3.3 Photoelektronen-Spektrometer 42
3.4 Thermodesorptions-Apparatur 43

4. Experimentelle Ergebnisse 47

4.1 C/Pt-Abdrücke 47
4.2 Photoemissions-Spektroskopie (PES) 50
4.2.1 PES an sauberen Silberfilmen 50
4.2.2 PES von Xenon auf Silberfilmen 53
4.2.3 PES von Sauerstoff auf Silberfilmen 63
4.3 Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) 66
4.3.1 Xenon-TDS 66
4.3.2 Sauerstoff-TDS 80

5. Diskussion der Meßergebnisse 86

5.1 PES an Silberfilmen 86
5.2 PES von Xenon/Silber 88
5.3 TDS von Xenon/Silber 98
5.4 PES und TDS von Sauerstoff/Silber 103
5.5 CT-Modell und SERS 103

6. Zusammenfassung 104

7. Anhang 106

7.1 The "Adatom Model" of SERS (Surface Enhanced Raman Scattering): The present status 106
7.2 On the nature of "SERS active sites" 127
7.3 Photoemission study of oxygen adsorbed on coldly deposited silver films 156
7.4 The transition from physisorbed to chemisorbed oxygen on silver films studied by photoemission 169

8. Literaturverzeichnis 190

Abkürzungen:

ARUPS : angular resolved ultraviolet photo electron spectroscopy
ASR : atomic scale roughness
ATR : attenuated total reflection
BE_F : Bindungsenergie bezogen auf das Ferminiveau
BE_V : Bindungsenergie bezogen auf das Vakuumniveau
CT : charge transfer
d : Schichtdicke der Ag-Filme
E_F : Fermi-Energie
ML : Monolage
PAX : Photoemission von adsorbiertem Xenon
PES : Photoemissions-Spektroskopie
rms : root mean square
RT : Raumtemperatur
SERS : surface enhanced Raman scattering
SPP : surface plasmon polariton
TDS : Thermodesorptions-Spektroskopie
T_A : Ausheiltemperatur
T_E : Begasungstemperatur
T_M : Meßtemperatur
T_P : Temperatur maximaler Desorptionsrate
T_S : Herstellungstemperatur der Ag-Filme
UHV : Ultrahochvakuum
UPS : ultraviolet photoelectron spectroscopy
XPS : x-ray photoelectron spectroscopy
ϕ : Austrittsarbeit

1. Einleitung und Problemstellung

Vor sieben Jahren wurde erstmals über oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS: surface enhanced Raman scattering) von adsorbierten Molekülen berichtet /AC77,JD77/, womit der Effekt gemeint ist, daß viele Moleküle nach der Adsorption an geeigneten Metalloberflächen einen um mehrere Größenordnungen erhöhten Ramanwirkungsquerschnitt im Vergleich zum freien Molekül zeigen.

Wegen dieser Verstärkung ist es möglich, die Ramanstreuung adsorbierter Moleküle im Submonolagen-Bereich zu untersuchen, was ohne eine Verstärkung wegen der geringen Streuintensität äußerst schwierig ist. Damit bietet SERS eine neue mögliche oberflächenanalytische Methode.

Die Adsorption und chemische Reaktion von Molekülen an Metalloberflächen ist technisch von großer Bedeutung, z.B. bei der Korrosion und bei der heterogenen Katalyse. Die dabei ablaufenden Prozesse sind im atomaren Maßstab noch nicht genau verstanden, z.B. ist oft ungeklärt, welches die katalytisch "aktiven Plätze" sind, welche Zwischenprodunkte auftreten und in welchen Schritten die Reaktion an der Oberfläche abläuft.

Weil Moleküle und Molekülbruchstücke aufgrund charakteristischer Schwingungen identifiziert werden können, sind Schwingungsspektroskopien brauchbare Methoden zur qualitativen und oft auch quantitativen Analyse des Adsorbat/Metall Systems. Die etablierten Methoden, z.B. Infrarot- und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie, haben schwerwiegende Nachteile: Der Infrarot-Spektoskopie sind Moden unter 500 cm^{-1} schwer zugänglich, wegen der geringen Sensitivität der Detekoren und der Schwierigkeit, transparente Fenster zu finden. Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie ist im wesentlichen auf die Untersuchung von Vakuum/Metall Grenzflächen beschränkt. Normale Ramanstreuung ist wegen des kleinen Streuquerschnittes vieler Moleküle meistens nicht oberflächenempfindlich genug.

SERS überwindet alle diese Nachteile. Wegen der großen Verstärkung ist die Methode ausreichend empfindlich. Es gibt keine Probleme mit Quellen, Detektoren und Fenstern und SERS ist nicht auf Vakuum/Metall Grenzflächen beschränkt, sondern es können auch

Flüssigkeit/Festkörper Grenzflächen, z.B. Elektrodenoberflächen, im Elektrolyten in situ untersucht werden. Der Nachteil ist, daß nicht alle Molekül/Metall Kombinationen SERS zeigen und daß sich SERS solange nicht als quantitative Analysenmethode eignet, bis die dem Effekt zugrunde liegenden Verstärkungsmechanismen verstanden sind.

Es ist heute allgemein akzeptiert, daß besonders dann eine starke Ramanstreuung beobachtet wird, wenn mindestens zwei Verstärkungsmechanismen zusammenwirken: "klassische, elektromagnetische" und "chemische" /084/. Die klassiche Verstärkung beruht auf einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche durch die Anregung von Oberflächenplasmon-Resonanzen an geeignet strukturierten Oberflächen hoch reflektierender Metalle. Die Verstärkung hängt nur von den dielektrischen Eigenschaften des Metalles (speziell vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion) und von der geometrischen Struktur der Oberfläche ab und sollte für alle adsorbierten Moleküle gleich groß sein.

Der chemische Verstärkungsmechanismus verlangt die Bildung eines spezifischen Adsorbat/Metall Komplexes. Er ist deshalb charakteristisch für die lokale Adsorptionsgeometrie und natürlich für das spezielle Adsorbat. Deshalb sind die mit SERS detektierten Moleküle möglicherweise nicht repräsentativ für alle adsorbierten Moleküle, sondern nur für die Moleküle, die an speziellen Plätzen der Oberfläche adsorbiert sind, an sog. "SERS-aktiven Plätzen". Wenn die SERS-aktiven sich als identisch mit den katalytisch aktiven Plätzen herausstellen sollten, läge darin eine attraktive Anwendung der Methode.

Obwohl der SERS-Effekt seit 1977 bekannt ist und vielfach untersucht wurde, ist es bis heute nicht gelungen, die beiden Anteile der Gesamtverstärkung, die zusammen eine Verstärkung von 10^4 - 10^7 liefern, eindeutig zu trennen.

Eine notwendige Voraussetzung für starke oberflächenverstärkte Ramanstreuung ist eine spezielle "Rauhigkeit" der Metalloberfläche. Für die klassische, elektromagnetische Verstärkung ist eine mikroskopische Rauhigkeit (ca. 10 - 100 nm) erforderlich, z.B. Gitter, Kolloide, Inselfilme, während für die chemische Verstärkung eine atomare Rauhigkeit notwendig ist, z.B. Gitterfehler,

Stufen, Adatome. Für ideale, regelmäßige Strukturen lassen sich hohe klassiche Verstärkungen berechnen. Die Berechnung der Verstärkung für realistischere, statistische Rauhigkeiten ist theoretisch schwieriger und liefert viel kleinere Verstärkungsfaktoren.

Viele bisher experimentell untersuchten Systeme hatten beide Arten von Rauhigkeit, denn in den ersten Jahren war eine Mindestverstärkung von ca. 100 erforderlich, um überhaupt SERS beobachten zu können. Besonders starke Ramansignale liefern im UHV gedampfte Ag-Filme, die auf gekühlte Substrate niedergeschlagen werden /P84/, oder durch Oxidations-Reduktions-Zyklen aufgerauhte Ag-Elektroden /BKO80/.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, die geometrische und elektronische Struktur dieser kalt niedergeschlagenen, SERS-aktiven Ag-Filme, über die bisher wenig bekannt ist, näher zu erforschen. Die dabei angewendeten Methoden sind Photoemissions- und Thermodesorptions-Spektroskopie (PES, TDS). Die Filme werden im UHV bei Temperaturen zwischen 30 und 300 K niedergeschlagen und anschließend mit Sauerstoff oder Xenon begast.

Die PES liefert Aussagen über die elektronische Struktur der besetzten Zustände des Substrates und über die Lage von adsorbatinduzierten Niveaus. Da für den chemischen Anteil der Verstärkung die lokale Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat ausschlaggebend ist, sollte mit der Photoemission von adsorbiertem Xenon die lokale Austrittsarbeit /W84/ an speziellen Plätzen auf kalt niedergeschlagenen Ag-Filmen gemessen werden.

Das System O_2/Ag wurde untersucht, (1) weil es technisch wichtig ist, z.B. für die Äthylenoxid-Katalyse, bei der immer noch unklar ist, welche Sauerstoffspezies für die Epoxidation verantwortlich ist /BM82,CP84/, und (2) als Ergänzung parallel durchgeführter SERS-Experimente am gleichen System.

2. Theoretische Grundlagen und Literaturüberblick

2.1 Oberflächenverstärkter Ramaneffekt

Die Entdeckung /JD77,AC77/, daß der Ramanwirkungsquerschnitt für viele Moleküle an Metalloberflächen 10^5 - 10^6 mal größer ist als in der Gasphase, führte zu einer kaum zu überblickenden Anzahl von experimentellen und theoretischen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet (z.B. 745 Referenzen in /P84/). Dabei wurden nicht nur Verstärkungen von $G \approx 10^6$ /JD77,AC77/ als SERS deklariert, sondern auch wesentlich kleinere (z.B. G = 440 /UCHU81/).

Eine endgültige Definition, was SERS ist, kann erst dann gegeben werden, wenn die dem Effekt zugrunde liegenden Mechanismen verstanden sind /O84/. Das momentane Verständnis des SER-Effektes wird in vielen Übersichtsartikeln von verschiedenen Seiten her beleuchtet /CF82,UIY82,AZ84,C84,O84,P84/. Campion /C84/ listet 10 experimentelle Beobachtungen auf, die für SERS charakteristisch sind, z.B.:

- Eine Oberflächenrauhigkeit des Metalles ist notwendig.
- Das Anregungsprofil (Abhängigkeit der gestreuten Intensität von der Anregungsenergie) weicht vom ω^4-Gesetz ab.
- Oberflächen, die SERS zeigen, haben immer auch einen breiten (0 - 4000 cm^{-1}) inelastischen Untergrund /PO81/.

Die Arbeiten von Seki /S83a/ und Pockrand /P84/ enthalten eine Liste aller Adsorbat/Substrat Kombinationen für die bis 1983 SERS gefunden wurde.

Es wird heute allgemein akzeptiert, daß die gefundenen Verstärkungen nicht in allen Fällen durch einen einzigen Verstärkungsmechanismus erklärt werden können. Vielmehr müssen "klassische" und "nicht klassische" Beiträge zur Gesamtverstärkung berücksichtigt werden. Nach Long /L77/ gilt für normale Ramanstreuung an einem isolierten Molekül:

$$I_R \sim \omega_s^4 \cdot |\alpha|^2 \cdot E^2 \qquad (2.1)$$

I_R: gestreute Ramanintensität

ω_S: Stokes-Frequenz
α : Komponente des Ramantensors
E : elektrische Feldstärke der einfallenden Strahlung
Für ein adsorbiertes Molekül kann G1.2.1 in der Form

$$I_R \sim |\alpha_{eff}|^2 \cdot (E^2 \cdot G_L) \cdot G_S \qquad (2.2)$$

geschrieben werden /P84/. α_{eff} beschreibt den Ramantensor des Adsorbat/Substrat Systems; G_L und G_S berücksichtigen elektromagnetische Verstärkungseffekte für die einfallende (G_L) und gestreute Strahlung (G_S). Die Gesamtverstärkung wird also sowohl auf eine Feldverstärkung $G_L \cdot G_S$ ("klassische" Modelle) als auch auf eine Vergrößerung des Ramantensors durch die Adsorption zurückgeführt ("physikalische" und "chemische" Modelle).

Da die klassischen und chemischen Modelle z.B. von Otto /O84/ ausführlich diskutiert worden sind, sollen in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 an Hand von ausgewählten Beispielen einige charakteristische Voraussetzungen und Eigenschaften der Modelle erklärt werden. Dabei wird insbesondere gezeigt, daß viele experimentelle Ergebnisse nicht durch die klassischen Modelle allein erklärt werden können und daß die klassisch berechneten Verstärkungsfaktoren um so kleiner sind, je genauer die Modelle den Experimenten entsprechen.

Eng verknüpft mit dem Problem des Verstärkungsmechanismus ist die Frage nach der notwendigen Rauhigkeit der SERS-aktiven Metalle. Seit der Entdeckung des SER-Effektes ist klar, daß eine gewisse Art von Oberflächenrauhigkeit eine bedeutende Rolle spielt /OPBP82/. Es werden drei Rauhigkeitsskalen diskutiert, deren Abgrenzung nicht ganz eindeutig ist: (1) mikroskopische Rauhigkeit (10 - 100 nm), d.h. Rauhigkeiten, die mit einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop sichtbar sind, (2) submikroskopische Rauhigkeiten (1 - 10 nm) und (3) atomare Rauhigkeit (< 1 nm; ASR: atomic scale roughness) z.B. Stufen, Korngrenzen, Fehlstellen, Adatome, Cluster usw. Eine reale mikroskopisch oder submikroskopisch rauhe Oberfläche ist immer auch atomar rauh, was umgekehrt nicht gilt.

2.1.1 Klassische Modelle /O84/

Die klassischen Modelle berechnen eine Feldverstärkung am Ort des Moleküls durch resonanzartige Anregung von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP). SPP sind delokalisierte Anregungen der Festkörperoberfläche, die durch Licht mit einer ATR-Anordnung /O76,R77/, auf einem Gitter oder an rauhen Oberflächen /R82/ angeregt werden können.

Auf kleinen Metallteilchen (Kugeln oder Ellipsoiden) können durch elektromagnetische Strahlung lokalisierte Oberflächenplasmonen (Dipolschwingungen) angeregt werden. Fast alle klassichen Modelle berechnen die Dipolschwingungen von kleinen Einzelteilchen oder die kollektiven Resonanzen von wechselwirkenden Teilchen unter Berücksichtigung einer regelmäßigen Anordnung der Streuer und mit den normalen optischen Konstanten von Silber /JC72/. Das adsorbierte Molekül wird in klassischen Modellen (meistens in hochsymmetrischen Positionen) in das verstärkte lokale Feld "hineingesetzt".

Eine Folge dieser klassichen Feldverstärkung ist, daß die Verstärkung (für sinnvolle Geometrie-Annahmen) groß (10^6), langreichweitig und für alle Moleküle und alle Moden gleich sein sollte (mit der Einschränkung /HA79/, daß für ideale Metalloberflächen nur solche Komponenten des Ramantensors zur Streuung beitragen, die invariant gegen gleichzeitige Spiegelung und Ladungsvertauschung sind).

Die theoretisch berechneten Verstärkungsfaktoren variieren je nach angenommener Größe und Symmetrie der Teilchen oder Gitterparameter zwischen 10^2 und 10^6 /O84/. Z.B. wurde für ein Silbergitter $G_L \leq 10^4$ /JKT80/ und $G_S \leq 500$ /AHM81/ berechnet, was eine Gesamtverstärkung $G \leq 5 \cdot 10^6$ ergibt. Mit Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung der SPP wird die Verstärkung wesentlich kleiner ($G_L = 25$ /MW82/; G_S sollte durch Dämpfung ähnlich verkleinert werden).

Gersten und Nitzan /GN80/ berücksichtigen drei klassische Verstärkungsmechanismen: Bilddipol-Effekte, Spitzen-Effekte (hohe lokale Feldstärke an Spitzen mit sehr kleinem Krümmungsradius)

und resonante Anregung von SPP. Sie berechnen Verstärkungsfaktoren bis 10^{11}.

Wird die Rauhigkeit der SERS-aktiven Ag-Oberflächen etwas realistischer durch eine statistische Verteilung von Halbellipsoiden mit einer ebenfalls statistischen Verteilung der Halbachsen modelliert, beträgt die maximale Verstärkung G_L für Ag nur etwa 100 - 1000 und ist kaum von der anregenden Frequenz abhängig /LS81,LS82/. Für statistisch rauhe Ag-Oberflächen (rms-Höhe h = 3.0 nm, Korrelationslänge a = 2.0 nm) berechnen Aravind und Metiu /AM80/ für Laserfrequenzen im Sichtbaren einen Verstärkungsfaktor $G_S \approx 10$ und Arya und Zeyher /AZ82,AZ83/ ebenfalls eine Verstärkung von $G_L \cdot G_S \approx 100$ (h = 15 nm, a = 40 nm).

Pettinger und Mitarbeiter /PTK79/ berechnen für eine ATR-Anordnung im Falle der Anregung von SPP eine lokale Verstärkung $G_L = 150$, die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zur Beobachtung eines SER-Signales von Pyridin hätte ausreichen müssen. Eine charakteristische Pyridin-Mode bei 1010 cm^{-1} wurde aber erst nach einem schwachen Aktivierungszyklus (weniger als eine Monolage Ag) beobachtet und die Intensität der Linie war nur 10 mal größer, wenn die SPP angeregt waren.

Wie diese Beispiele zeigen, führen Modelle, die eine rauhe SERS-aktive Ag-Fläche zu stark idealisieren, z.B. durch Gitter /GDSO84/, zu überhöhten klassischen Verstärkungsfaktoren. Realistischere statistische Annäherungen, wie in den Beispielen /AM80, LS82,AZM82/, stimmen eher mit experimentellen Ergebnissen überein und deuten darauf hin, daß neben der klassischen Verstärkung noch andere Mechanismen wirksam sind.

2.1.2 Physikalische und chemische Modelle

Modelle, die eine Verstärkung der Ramanstreuung von adsorbierten Molekülen einer Vergrößerung des Ramantensors (α_{eff} in Gl.2.2) zuschreiben, lassen sich in die beiden Hauptgruppen "physikalische" und "chemische" Modelle unterteilen. Alle Modelle behandeln das gekoppelte Adsorbat/Substrat System. Einen Überblick über diese Modelle findet man bei Otto /O84/ und in dem Buch von Chang und Furtak /CF82/. Hier seien als ein Beispiel für einen physikalischen Verstärkungsmechanismus die sog. Bilddipol-Modelle genannt. Diese Theorien berechnen den Einfluß des Metalls auf die Polarisations-Eigenschaften des adsorbierten Moleküls und sagen eine kurzreichweitige Verstärkung an atomar glatten Metalloberflächen von 1 - 10^4 voraus /S82/. An glatten Ag-Einkristallflächen wird aber kein SERS beobachtet (z.B. /CM83/), so daß die Bilddipol-Modelle im allg. wenig Bedeutung haben.

"Chemische" Modelle berücksichtigen die Verschiebung und Verbreiterung der elektronischen Niveaus des Moleküles durch die Adsorption. Dadurch können Anfangs-, End- und Zwischenzustände im Vergleich zum freien Molekül geändert werden, was eventuell zu resonanter Ramanstreuung führt. Insbesondere können unbesetzte Metallzustände als Zwischenzustände wirken. Chemische Modelle erfordern immer einen direkten Kontakt zwischen Adsorbat und Metall, d.h. eine mehr oder weniger ausgeprägte chemische Bindung, die mit einem Ladungsübertrag (CT: charge transfer) verbunden ist. Aufgrund der chemischen Bindung ist der chemische Verstärkungsmechanismus auf die erste Monolage beschränkt und spezifisch für jede Adsorbat/Substrat Kombination. Der mit verschiedenen Modelle abgeschätzte chemische Anteil der Gesamtverstärkung ist ca. 100 /O84/. Die Adsorption an speziellen Plätzen atomarer Rauhigkeit kann zu einem großen Beitrag des CT-Anteiles an der Gesamtverstärkung führen (siehe Anhang 7.1 und /U83b/).

Burstein und Mitarbeiter /B-T79/ schlugen vier mögliche SERS-Mechanismen vor, die der Gruppe der nicht-klassischen Modelle zuzuordnen sind, unter anderem auch ein CT-Modell. In diesem Modell wird durch die einfallende elektromagnetische Strahlung ein Elektron (oder Loch) vom Metall in ein Affinitätsniveau des

Adsorbates übertragen. Dies führt zu einer Relaxation der Atome des Moleküls und beim "Rücksprung" des Elektrons möglicherweise zur Schwingungs-Anregung.

Im sog. "Adatom-Modell" /O-P84/ wird der Ladungstransfer wie bei Burstein /B-T79/ in 4 Schritten beschrieben (Anhang 7.1 Abb.1): (1) Ein Elektron (oder Loch) wird von einem besetzten Zustand unterhalb E_F durch Vernichtung eines Photons in einen quasifreien Zustand des Metalls angeregt. (2) Das angeregte Elektron tunnelt in das Affinitäts-Niveau und das Molekül relaxiert in einen neuen Gleichgewichtszustand. (3) Das Elektron springt in das Metall zurück und (4) rekombiniert mit einem Loch unter Emission eines Ramanphotons. Die Schritte (2) und (3) entsprechen der inelastischen Streuung von Elektronen an Molekülen (sog. shape-Resonanzen /WS75,S73/). Als Anfangszustände fordert das Adatom-Modell eine an Oberflächendefekten lokalisierte hohe Zustandsdichte mit einer Halbwertsbreite von 0.5 - 1 eV. Weitere Einzelheiten des Modells finden sich im Anhang 7.1.

Aus der Vielzahl der theoretischen Modelle /O84/, die einen chemischen Verstärkungsfaktor durch CT berechnen, sei das Modell von Ueba /U83a,U83b/ als Beispiel herausgegriffen. Dieses Modell benutzt das Newns-Anderson-Modell der Chemisorption /LHG78/, um die effektive Polarisierbarkeit des Adsorbat/Substrat Systems zu bestimmen. In einem 2-Schritt-Prozeß wird ein CT von kontinuierlichen Zuständen $\rho_m(E)$ oder von Defektzuständen $\rho_d(E)$ in ein verbreitertes Adsorbatniveau $\rho_a(E)$ berechnet (Abb.2.1a).

Abb.2.1a

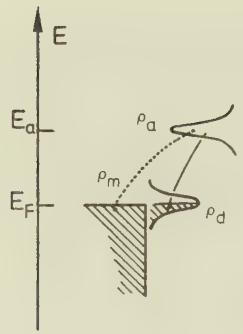


Abb.2.1b

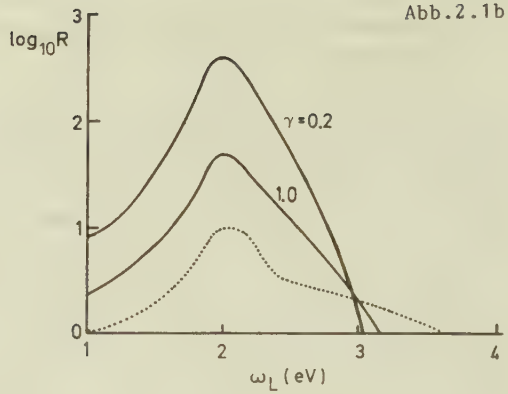


Abb.2.1 /U83b/

a) schematische Darstellung einer CT-Anregung von kontinuierlichen Metallzuständen ρ_m (gestrichelt) und von lokalisierten Defektzuständen ρ_d (durchgezogene Linie) in ein verbreitertes Adsorbatniveau ρ_a.

b) chemischer Verstärkungsfaktor R als Funktion der Laseranregungsenergie ω_L. Angenommen wurde E_a = 2 eV und Γ = 0.2 eV (Halbwertsbreite von ρ_a). Der Parameter γ gibt die Halbwertsbreite von ρ_d an. Die gestrichelte Kurve gilt für eine CT-Anregung von ρ_m aus.

Wenn die einfallende Laserenergie ω_L der Bedingung

$$\hbar\omega_L + E_F \approx E_a \qquad (2.3)$$

genügt, wird die effektive Polarisierbarkeit resonanzartig erhöht und die chemische Verstärkung erreicht ein Maximum. Als Ergebnis erhält Ueba /U83a/ für die Raman-Polarisierbarkeit des Systems (ω_S: Stokes-Frequenz):

$$\alpha(\omega_L,\omega_S) = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_m(E)\,dE \times \int_{E_F}^{\infty} \rho_a(E_\alpha)\,dE_\alpha \times \int_{E_F}^{\infty} \rho_a(E_\beta)\,dE_\beta \times$$

$$[(\omega + E - E_\alpha)\times(\omega_S + E - E_\beta)]^{-1} \qquad (2.4)$$

In dieser Gleichung kann die Metallzustandsdichte ρ_m durch die defektinduzierte Zustandsdichte ρ_d ersetzt werden /U83b/. Dies führt zu einem größeren Verstärkungsfaktor R (Abb.2.1b). Auch Persson /P81/ berechnet einen chemischen Verstärkungsfaktor von ca. 100. Sein Ergebnis ist analog zu Gl.2.4, wenn im ersten Integral ρ_m durch ρ_a ersetzt wird.

Otto /O84/ hat experimentelle Ergebnisse zusammengestellt, die zeigen, daß SERS nicht mit klassischen Modellen allein erklärt werden kann, sondern daß zusätzliche Verstärkungsmechanismen eine notwendige Voraussetzung sind. Im "Adatom-Modell" wird die chemische Verstärkung durch einen photongetriebenen CT-Prozeß bewirkt (Anhang 7.1). In diesem Zusammenhang ist ein Experiment von Schmeisser, Demuth und Avouris /SDA82/ interessant, die an kalt niedergeschlagenen Ag-Filmen für CO, O_2, C_2H_4 und C_5H_5N im Elektronenenergieverlust-Spektrum ein breites Band zwischen 2 und 4 eV finden. Sie ordnen dieses Band CT-Anregungen zwischen den Molekülen und lokalisierten Oberflächendefekten zu.

2.2 Struktur der Silberfilme

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über den heutigen Stand der Literatur über Ag-Filme. Dabei wurden hauptsächlich solche Zitate ausgewählt, die sich mit der "Rauhigkeit" von Ag-Filmen befassen. Die Rauhigkeit wird oft durch einen Rauhigkeitsfaktor quantifiziert, der das Verhältnis von wahrer Oberfläche zu geometrischer Oberfläche angibt. Auf Inselfilme wird in diesem Abschnitt nicht näher eingegangen. Ausführlichere Beschreibungen finden sich in den Übersichtsartikeln von Abeles /ABL84/ und Otto /O84/.

Die im Zusammenhang mit SERS relevante Frage ist, was die kalten, SERS-aktiven Filme von den SERS-inaktiven Filmen, die bei RT hergestellt sind, unterscheidet. (Der Ausdruck "kalter Film" meint Ag-Filme, die bei Temperaturen T_S = 30 - 150 K niedergeschlagen wurden und an denen auch bei diesen Temperaturen gemessen wurde.) Außer der SERS-Aktivität zeigen kalte Filme noch andere Besonderheiten, z.B. eine anormale optische Absorption bei 2.4 eV /HM73/ und ein völlig anderes Verhalten bei der Adsorption von Gasen (siehe unten).

Allgemeine Vorstellungen zum Wachstum von Metallfilmen findet man z.B. bei Maisel und Glang /MG70/ und in einem Artikel von Sanders /S71/. Das Filmwachstum läßt sich nach Pashley und Mitarbeitern /PSJL64/ in 4 Stufen einteilen: (1) Nukleation und Inselstruktur, (2) Zusammenwachsen von Inseln, (3) Ausbildung von Kanälen und (4) Bildung des kontinuierlichen Filmes. Die endgültige Struktur eines Filmes hängt von vielen Parametern ab. Die wichtigsten sind: die Substrattemperatur T_S oder besser das Verhältnis T_S/T_{SP} der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur T_{SP} des Filmmaterials /S71/, die Aufdampfrate und der Restgasdruck beim Aufdampfen der Schicht. Das Verhältnis T_S/T_{SP} ist in erster Linie entscheidend für die Größe der Kristallite, für die Struktur der Korngrenzen und für Fehler wie Versetzungen und Fehlstellen.

Aus anfäglich sehr vielen Nukleationskeimen bildet sich beim Wachstum durch Rekristallisation ein einzelnes Korn. Tiefe Temperaturen behindern die Rekristallisation und führen zu einer sehr feinkörnigen Struktur. Auch beim Zusammenwachsen einzelner Inseln

kann je nach Temperatur eine Umkristallisation auftreten. Mit zunehmender Schichtdicke bilden sich aus den Inseln längliche Formen mit langen, unregelmaßigen und 5 - 20 nm engen Kanälen dazwischen /MG70/. In diesen Kanälen beginnt eine sekundäre Nukleation. Deshalb bestehen zusammenhängende Filme aus großen und vielen kleinen Kristalliten. Für tiefe Substrattemperaturen haben die Kristallite nicht die Möglichkeit, durch Selbstdiffusion der Atome an der Oberfläche die Kanäle zu füllen, was zu einer porösen Struktur der Filme und zu kolumnarem Schichtwachstum führt. Kasper und Kreibig /KK77/ zeigen ein Beispiel für kolumnares Wachstum bei einem 5000 nm dicken Ag-Film, der im UHV auf Glimmer aufgedampft wurde.

Allpress und Sanders /AS64/ und Schröder /S69/ untersuchten die Struktur und die Oberfläche von Ag-Filmen mit einem Elektronenmikroskop. Sie /AS64/ dampften 100 nm dünne Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr auf Glas. Für eine Aufdampfrate von 0.8 nm/s und T_S = 293 - 333 K fanden sie, daß 20 % der Fläche von 200 - 500 nm großen Körnern bedeckt war und 80 % von 50 nm kleinen Kristalliten. Filme, die für T_S = 113 K hergestellt worden waren, hatten die gleiche Korngrößenverteilung, aber die Kristallite hatten sehr viele Fehler.

Fehler wie z.B. monoatomare Stufen und Ecken wurden durch ein Dekorations-Verfahren /R67/ mit Gold sichtbar gemacht /AS64/. Allpress und Sanders fanden eine hohe Konzentration von solchen Fehlern an der Oberfläche von kalten Filmen. Die Abdruck-Verfahren zeigten für nicht ausgeheilte Filme (T_S = RT) eine "Orangenhaut" der Oberfläche mit ca. 30 nm großen Kuppeln. Beim Erwärmen von kalten Filmen (T_S = 113 K) auf RT fanden sie /AS64/ bei etwa 210 K einen deutlichen Abfall des Widerstandes der Filme und erklärten dies damit, daß für tiefe Temperaturen die engen Lücken zwischen den Kristalliten nicht durch Oberflächendiffusion der Atome geschlossen werden konnten. Dabei ist zu bedenken, daß Fremdatome bei einem Vakuum von 10^{-4} - 10^{-5} Torr sicherlich die Diffusion der Silberatome behindern.

Alle Besonderheiten von kalten Filme beruhen auf ihrer anderen geometrischen und damit verbundenen elektronischen Struktur. Weder die kristalline Struktur noch die Oberflächentopographie

von kalten Filmen sind bis heute für tiefe Temperaturen genau bekannt. Die Kenntnis dieser Eigenschaften ist aber für eine theoretische Interpretation der SERS-Aktivität oder der anormalen optischen Absorption wesentlich.

Es gibt verschiedene direkte und indirekte Methoden, die Struktur und Oberfläche von Filmen zu untersuchen /M50,MG70/, von denen die meisten zur in situ Untersuchung von kalten Filmen allerdings ungeeignet sind. Um die Oberflächentopographie von kalten Filmen zu studieren, wäre ein direktes, stark vergrößertes Abbild der Oberfläche am überzeugendsten, d.h. man müßte den Film in einem UHV-Elektronenmikroskop direkt auf einem gekühlten Präparathalter aufdampfen und untersuchen. Dies ist bisher nicht geschehen, weil kein solches Mikroskop zur Verfügung steht. Deswegen wurde auf verschiedene Arten versucht, die Struktur von kalten Filmen auch beim Erwärmen auf RT zu erhalten. Die Proben wurden dann nach dem Aufwärmen entweder direkt im Rasterelektronenmikroskop /S82/ untersucht oder es wurde ein Abdruck der Oberfläche in einem Transmissions-Elektronenmikroskop untersucht.

Lopez-Rios und Mitarbeiter /LVB83/ stabilisierten die Rauhigkeit (zumindestens teilweise), indem sie einen Ag-Film (T_S = 150 K, d = 147 nm) zur Hälfte mit 0.5 nm Aluminium überdampften, das durch 45 L O_2 oxidiert wurde. Nach dem Aufwärmen auf RT wurden beide Hälften mit Kohle schräg bedampft und diese Abdrücke im Elektronenmikroskop untersucht. Die saubere Ag-Filmhälfte zeigte kaum Strukturen, während die mit Al_2O_3 stabilisierte Hälfte eine Rauhigkeit mit einer Periode von 200 - 300 nm aufwies.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein direkteres Verfahren gewählt, indem der T_S=110K Film bei 110 K schräg mit C/Pt überdampft wurde und dieser Abdruck nach dem Aufwärmen auf RT im Elektronenmikroskop untersucht wurde (Kap.3.2 und Kap.4.1). Das C/Pt-Abruckverfahren hat nach Reimer /RS66,R67/ ein Stufenauflösungsvermögen von 1.5 nm und eine laterale Auflösung von 15 nm, wenn nicht besondere Dekorationseffekte an den Stufen auftreten.

Wenn wirklich quantitative Aussagen über die Oberflächentopographie an Hand von C/Pt-Abdrücken gemacht werden sollen, ist eine sehr aufwendige, numerische Auswertung, wie sie Rasigni und Mitarbeiter entwickelt haben, unumgänglich /RRPL81,R-L83/. Bei

dieser Methode werden die C/Pt-Abdrücke mit einem Mikrodensitometer vermessen und aus der Transmission wird die Autokorrelationsfunktion G(x,y) der Oberfläche berechnet. Das Verfahren hat eine Höhenauflösung von 1 nm und eine laterale Auflösung von 5 nm /R-L83/. Für rauhe Ag-Filme fanden Rasigni und Mitarbeiter /RRPL81b/ eine rms-Höhe von 1.8 nm und eine Autokorrelationslänge von 21 nm.

In einem Übersichtsartikel von Bennett /B76/ sind lichtoptische Methoden, die Rauhigkeit von Oberflächen zu bestimmen, zusammengefaßt. Im Detail wird die FECO-Methode (fringes of equal chromatic order) beschrieben /B76/, bei der aus der Breite und Struktur der vermessenen Interferenzstreifen die Oberflächentopographie berechnet werden kann. Die rms-Höhenauflösung dieser Methode wird durch die Rauhigkeit der Referenzsilberschicht auf 0.8 nm begrenzt /B76/. Auch diese Methode läßt sich nicht in situ auf kalte Filme anwenden.

Eine weitere optische Methode zur Bestimmung der Rauhigkeit ist die ATR-Methode (attenuated total reflection) /AM82/. Diese Methode wäre wohl noch am einfachsten in ein UHV-System zu integrieren, so daß damit in situ die Rauhigkeit von kalten Filmen bestimmt werden könnte. Die "natürliche" Rauhigkeit von glatten Ag-Filmen und die Rauhigkeit von Filmen, die durch CaF_2-Unterlagen vergrößert worden war, wurden bisher mit der ATR-Methode bestimmt /BO74,R83/.

Bei der Bestimmung der rms-Höhe h wird dabei meistens die Gültigkeit einer Streutheorie 1.Ordnung von Kröger und Kretschmann vorausgesetzt /KK70,K72,K74/. Wie Bodesheim und Otto /BO74/ gezeigt haben, gilt diese für rauhe Ag-Filme (1) nur für kleine h in der Größenordnung von 1 nm und (2) ist bei der Bestimmung von h aus der Gleichung

$$h = 2\pi\cdot(2\pi\cdot\int_0^{k_{max}} s(k)\cdot k\ dk)^{1/2} \qquad (2.5)$$

zu beachten, daß h von der größten Ortsfrequenz k_{max} abhängt, bis zu der das Rauhigkeitsspektrum $s(k_x,k_y)$ gemessen wurde. $s(k_x,k_y)$ ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion G(x,y). Für ATR-Anordnungen hängt k_{max} von der Wellenlänge des anregenden

Lichtes ab und beträgt ca. 0.01 nm^{-1}, d.h. es werden nur Rauhigkeiten mit typischen Abständen größer als 100 nm berücksichtigt. Für Ag-Filme wurde mit der ATR-Methode eine natürliche rms-Höhe von 0.5 nm gefunden /BO74,R83/. Der gleiche Wert wurde für Ag-Filme auch mit dem sehr neuen Verfahren der Raster-Tunnelmikroskopie bestimmt /BRGW82,R84/.

Um die anormale optische Absorption der kalten Filme zu erklären, existieren unterschiedliche, stark idealisierte Modelle. Hunderi /HM73,H76/ erklärt sie durch ein 2-Phasen-Modell des kalten Filmes: Die Kristallite sind durch ca. 1 nm breite ungeordnete Phasengrenzen voneinander getrennt. Weil mit sinkender Herstellungstemperatur T_S der Filme die Kristallite kleiner werden, wächst der Materialanteil in den Korngrenzen. Für T_S = 140 K ist ca. 33 % des Materials in den Korngrenzen. Die zusätzliche Absorption bei 2.4 eV wird dadurch erklärt, daß die gestörten Korngrenzen als eine Anordnung kleiner Ellipsoide aus weniger dichtem Material und damit niedrigerer Plasmafrequenz als die des ungestörten Silbers betrachtet werden.

DiLella et al. /DLBM81/ und Lopez-Rios et al. /LVB83,LBV84/ erklären die gleiche Beobachtung der anormalen Absorption nicht als Volumeneffekt wie Hunderi, sondern mit Hilfe von elektromagnetischen Resonanzen in speziellen Formen der Oberfläche (Gitter von Ellipsoiden). Lopez-Rios und Mitarbeiter /LBV84/ messen die differentielle Reflektivität der kalten Filme. Um ihre Ergebnisse quantitativ mit einer Theorie von Kröger und Kretschmann /KK70/ zu erklären, nehmen sie für einen kalten Film (T_S = 140 K, d = 5.7 nm) eine rms-Höhe von 5 nm und eine Korrelationslänge von 50 nm an.

Außer den bisher diskutierten Methoden wurde auch der Gleichstromwiderstand von kalten Filmen /SS82/ und die Ramanstreuung an Phononen untersucht /PO81/. Wie von Otto /O84/ zusammenfassend diskutiert, lassen sich die Ergebnisse durch eine hohe Konzentration von Punktdefekten (z.B. Doppelleerstellen) in den kalten Filmen interpretieren. Die anormale Absorption könnte auch durch eine starke Elektron-Phonon-Kopplung an diesen Punktdefekten verursacht werden.

Ein weiteres wichtiges Verfahren, das Aussagen über die Oberflächentopographie von Filmen liefert, ist die Adsorption und anschließende Desorption von Teilchen an der Oberfläche. Für Elektodenoberflächen bietet sich die Unterpotentialabscheidung von Blei an. Moerl und Pettinger /MP82/ fanden mit dieser Methode, daß die Oberfläche von elektrochemisch aufgerauhten Ag-Elektroden 5 mal größer war als die geometrische Oberfläche.

Im UHV kann die Oberfläche der Filme durch die Adsorption von geeigneten Gasen untersucht werden; heute meistens mit Thermodesorptions-Spektroskopie (Kap.2.4). Daß kalte Filme sehr "rauh" beziehungsweise "porös" sind, ist zwar seit etwa 30 Jahren bekannt, war aber bis zum Erscheinen der Arbeiten von Wandelt und Mitarbeitern /A-W83/, von Seki und Chuang /SC83/ und unserer Arbeit /O-P84/ (siehe Anhang 7.1) nicht im Zusammenhang mit der SERS-Aktivität von kalten Filmen diskutiert worden.

Unter sauberen UHV-Bedingungen untersuchten Allen et al. /AEM59/ 30 - 80 nm dicke Cu-Filme, die bei T_S = 90 K auf Glas niedergeschlagen wurden, indem sie den Druckanstieg im Rezipienten als Funktion der Begasung mit Äthan oder Sauerstoff maßen. Sie fanden, daß für $T_S = T_E = T_M$ = 90 K die "Oberfläche" des Cu-Filmes proportional zur Masse des verdampften Kupfers war, d.h. proportional zur Schichtdicke. (Mit "Oberfläche" ist nicht die geometrische Oberflache eines glatten Filmes gemeint, sondern die den Gasmolekülen zugängliche Oberfläche.)

Diese Beobachtung zeigt, daß die kalten Cu-Filme eine gleichmäßig poröse Struktur haben. Allen und Mitarbeiter /AEM59/ bestimmten die spezifische Oberfläche zu 39.6 m^2/g. (Unter der "spezifischen Oberfläche" versteht man die Oberfläche pro Gramm des Materials.) Wenn sie die Cu-Filme zwei Stunden bei 291 K ausheilen ließen, verringerte sich die spezifische Oberfläche um einem Faktor 3 auf 12 m^2/g, blieb aber größer als die spezifische Oberfläche eines Cu-Filmes der bei RT hergestellt worden war.

Die Oberfläche eines porösen oder pulverförmigen Materials erhält man, wenn die Menge eines adsorbierten Gases bei konstanter Temperatur als Funktion des Druckes bestimmt wird (BET-Isothermen /LS84/). Aus den Isothermen läßt sich nicht nur die spezifische Oberfläche des Materials bestimmen, sondern auch die

Größe der Poren. Die Poren werden auf Grund ihres effektiven Radius r_{eff} in drei Gruppen eingeteilt: Makroporen mit $r_{eff} > 100$ nm, Mesoporen mit $1.8 < r_{eff} < 100$ nm und Mikroporen mit $0.5 < r_{eff} < 1.8$ nm /LS84,D72/. Für Mikroporen mit einem Durchmesser in der Größe von typischen Moleküldurchmessern sind besondere Adsorptionseigenschaften zu erwarten.

Keith /K56/ bestimmte die Kristallitgröße von kalten Cu-Filmen (T_S = 90 K, Dicke = 200 nm, Aufdampfrate = 1 nm/s) bei 90 K aus der Breite der Debye-Scherrer-Ringe zu 4.0 $\pm$ 0.5 nm. Beim Anwärmen dieser Cu-Filme auf RT vergrößerten sich die Kristallite irreversibel auf 40.0 nm oder größer. Durch die Adsorption von einer Monolage Sauerstoff bei 90 K ließ sich diese Rekristallisation verhinden und die Kristallitgröße wuchs nur von 4 auf 6 nm.

Zusammenfassend ergibt sich aus den eigenen Photoemissions- und Thermodesorptions-Messungen (siehe Kap.4) und aus der Literatur also folgendes Bild: Filme, die bei RT hergestellt wurden, sind kompakt. Aus der Streulichtmessung mit der ATR-Methode /BO74,R83/ ergibt sich für "glatte" Ag-Filme eine rms-Höhe von ca. 0.5 nm (siehe Gl.2.5). Die kalt niedergeschlagenen Filme sind sehr feinkristallin und porös, wobei man sich die gestörten Korngrenzen als Poren vorstellen kann, in die Fremdatome eindringen können. Weil Xe in diese Poren eindringt (Kap.4) und für kleine Begasungen mit PES nicht nachgewiesen wird, müssen die Poren einen größeren Durchmesser als 0.5 nm haben (Xe-Durchmesser = 0.434 nm /K73/) und tiefer als 2 nm sein, was der Austrittstiefe der Xe5p-Photoelektronen in Ag entspricht (/I77/ Seite 4). Hunderi und Myers /HM73/ nehmen eine Breite der Korngrenzen von etwa 1 nm an. Wandelt und Mitarbeiter /A-W83/ vermuten, daß die Poren 0.5 - 1.5 nm breit und ca. 15 nm tief sind. Die Kristallite sind stark durch Punktdefekte und Versetzungen gestört /AS64, O84/, was eine von ausgeheiltem Silber abweichende dielektrische Funktion zur Folge hat. Die vielen Fehler und Korngrenzen führen zu einer großen atomaren Rauhigkeit der Oberfläche.

2.3 Photoemissions-Spektroskopie

2.3.1 Allgemeines zur Photoemissions-Spektroskopie

Photoemissions-Spektroskopie (PES) ist eine der am häufigsten angewendeten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik. Über experimentelle und theoretische Probleme dieser Spektroskopie existieren viele ausgezeichnete Übersichtsartikel /FF77,CL78, PE82,H83/, so daß die folgenden Bemerkungen sehr knapp gehalten sind.

Die PES ist eine experimentelle Technik, mit der sich die kinetische Energie E_k der emittierten Elektronen messen läßt, nachdem ein Photon $\hbar\omega$ absorbiert wurde:

$$E_k = \hbar\omega - BE_F - \phi \qquad (2.6)$$

Diese Gleichung gilt für Metalle, wobei BE_F die auf das Fermi-Niveau E_F bezogene Bindungsenergie und ϕ die Austrittsarbeit ist. Die Energie des zur Anregung benutzten Lichtes muß selbstverständlich größer sein als die Ionisierungsenergie des untersuchten Atomes oder Moleküles oder als die Austrittsarbeit von Festkörpern.

Zur Anregung wird Vakuum-Ultraviolett-Strahlung (aus Edelgas-Resonanzlampen), charakteristische Röntgenstrahlung und neuerdings häufig auch (kontinuierlich variable) Synchrotron-Strahlung eingesetzt. Für eine feste Energie des einfallenden Lichtes bilden die Maxima in der Energieverteilung der emittierten Photoelektronen die Natur der Quantenzustände des untersuchten Systems ab. Diese Energieverteilung kann winkelintegriert oder winkelaufgelöst gemessen werden. Winkelaufgelöste PES ist besonders aussagekräftig für Systeme mit hoher Symmetrie und in Verbindung mit linear polarisiertem Licht.

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem Elektron kann durch einen Störoperator H' beschrieben werden /PE82/:

$$H' = \frac{2}{2mc}(\underline{A}\cdot\underline{P} + \underline{P}\cdot\underline{A}) - e\psi + \frac{e^2}{2mc}|A|^2 \qquad (2.7)$$

$\underline{P}$ ist der Impulsoperator des Elektrons; $\underline{A}$ und ψ sind das Vektor- bzw. Skalarpotential des einfallenden Lichtes. Es ist immer eine Potentialeichung möglich, so daß $\psi = 0$ und der A^2-Term wird in der Dipolnäherung vernachlässigt. Wenn die Störung H' klein ist, regelt das Matrixelement M

$$M = \langle f | H' | i \rangle \qquad (2.8)$$

den Übergang des Systems von Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$. Der im Energieanalysator (Transmissionsenergie E, Energieauflösung dE, Akzeptanzwinkel $d\Omega$) gemessene Photoelektronenstrom j ist mit Fermi's Goldener Regel:

$$\frac{dj}{dE\,d\Omega} \sim \sum_i |M|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega) \qquad (2.9)$$

Die δ-Funktion garantiert die Energieerhaltung und die Summe erstreckt sich über alle besetzten Anfangszustände. Die Hauptschwierigkeiten einer quantenmechanischen Beschreibung des Photoemissions-Prozesses sind die Anpassung der Wellenfunktionen an der Grenzfläche Festkörper/Vakuum, inelastische Streuprozesse, die zu einer endlichen Austrittstiefe der Elektronen führen, und die Behandlung von lokalen Feldeffekten in der Nähe der Oberfläche /FF77/.

Die spektrale Form eines Photoelektronen-Spektrums (EDC: energy distribution curve) wird durch das Matrixelement M und die kombinierte Zustandsdichte bestimmt und hängt deshalb von den verfügbaren Anfangs- und Endzuständen ab, d.h. auch von der zur Anregung benutzten Photonenenergie $\hbar\omega$. Für kleine Photonenenergien (UPS) und winkelintegrierte PES erwartet man stark strukturierte Spektren, die die kombinierte Zustandsdichte abbilden, wohingegen ein XPS-Spektrum eher die Anfangszustandsdichte wiederspiegelt.

2.3.2 Chemische Verschiebung und Relaxation

Die mit XPS gefundenen Rumpfniveaus und ihre Bindungsenergien BE_F sind charakteristisch für jedes Element. Der exakte BE_F-Wert eines bestimmten Rumpfniveaus hängt auch von der chemischen Umgebung des Atoms ab, so daß sich über die Verschiebung der Bindungsenergie (chemical shift, bonding shift) eine Aussage über die Bindung machen läßt. Deshalb wird statt XPS häufig auch die Abkürzung ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) benutzt. Z.B. beträgt die Ionisierungsenergie des O1s-Niveaus bezogen auf das Vakuumnineau 543.1 eV ($^4\Sigma^-$-Endzustand) /S-B69/ für gasförmigen Sauerstoff und (530.3 $\pm$ 0.2 eV) im AgO /S73b/ bezogen auf E_F.

Für diese chemische Verschiebung gibt es eine prinzipiell einfache physikalische Erklärung: Die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus wird durch das anziehende Kernpotential und das abstoßende Coulomb-Potential aller anderen Elektronen bestimmt. Wenn sich nun durch eine chemische Verbindung die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls ändert, ändert sich auch die Bindungsenergie des betreffenden Rumpfniveaus. Bei einer "Oxidation" erhöht sich die Bindungsenergie und bei einer "Reduktion" erniedrigt sie sich.

Dieses stark vereinfachte Modell beschreibt zunächst den Grundzustand und berücksichtigt keine Ladungsumverteilung durch die Ionisation des Rumpfniveaus. Durch die Photoionisation wird aber ein Loch (positive Ladung) erzeugt, das sofort von den verbleibenden Elektronen abgeschirmt wird, was zu einer Verkleinerung der gemessenen Bindungsenergie führt. Diese sogenannte Relaxations-Verschiebung läßt sich in einen intraatomaren und einen extraatomaren Beitrag aufteilen.

Extraatomare Relaxationseffekte sind für stark lokalisierte Löcher (XPS) besonders deutlich und weniger ausgeprägt für Photoemission aus delokalisierten Valenzbändern (UPS). Häufig beobachtet man im XPS-Spektrum von Adsorbaten nicht nur eine charakteristische Linie, sondern eine Hauptlinie mit einer oder zwei Schultern /U84,KMPH84/. Diese Struktur wird im allg. nicht dadurch verursacht, daß ein Molekül an verschiedene Adsorptionsplätze mit

unterschiedlicher Bindungsenergie gebunden ist (Anfangszustands-Effekt), sondern durch unterschiedlich wirksame Abschirmung des erzeugten Rumpfloches (Endzustandseffekt).

Diese Abschirmungs-Effekte (screening) werden im Modell von Schönhammer und Gunnarsson /SG78,GS78/ erklärt. In diesem Modell wird durch das elektrostatische Potential des Rumpfloches ein unbesetztes Valenzorbital des Absorbates unter das Fermi-Niveau des Metalls gezogen und durch Ladungsübertrag aus verschiedenen Bändern des Metalls (teilweise) gefüllt. Die Schultern werden also durch gut und schlecht abgeschirmte Endzustände erklärt. In einem neueren Übersichtsartikel von Gumhalter /G84/ werden hauptsächlich theoretische Ergebnisse der Adsorbat/Substrat Wechselwirkung als echte Vielteilchenprobleme behandelt.

2.3.3 Oberflächenzustände und Oberflächensensitivität /PE82, H83/

Die Existenz einer Kristalloberfläche beeinflußt die Valenzvolumenzustände in zweifacher Hinsicht: Erstens werden die Volumenzustände in der Nähe der Oberfläche modifiziert, bleiben aber im Innern periodisch. Zweitens werden neue Zustände an der Oberfläche erzeugt: Oberflächenzustände, die auf die Oberfläche beschränkt sind, und aus dem Vakuum exponentiell ins Kristallinnere abklingende Endzustände /H83/. Oberflächenzustände können nur in Bandlücken der projizierten Volumenbandstruktur $E_{bulk}(k_{\parallel})$ existieren und werden durch ihre Energie $E(k_{\parallel})$ und ihren Impuls parallel zur Oberfläche vollständig definiert.

Echte Oberflächenzustände haben nie die gleiche Energie, gleiches $k_{\parallel}$ und gleiche Symmetrie wie Volumenzustände. Falls dies aber doch der Fall sein sollte, spricht man von Oberflächenresonanzen. Oberflächenzustände (-resonanzen) klingen exponentiell (oszillatorisch) ins Festkörperinnere ab. Die zwei Typen unterscheiden sich also durch ihrer Lokalisation an der Oberfläche. Schockley-Zustände /S39/ sind aus nahezu freien Metall-sp-Zuständen abge-

leitet und erstrecken sich oft über mehrere Atomlagen ins Festkörperinnere. Tamm-Zustände /T32/ werden aus den d-Zuständen gebildet und sind auf der obersten Atomlage lokalisiert. Beide Typen sind sowohl theoretisch /SAG80,AGS81/ als auch experimentell für viele Metalle nachgewiesen worden /PE82/, z.B. auch für Silber /RN77,HF78,N82,GB82/.

Außer den Begriffen Oberflächenzustand und -resonanz wird noch die lokale Zustandsdichte an der Oberfläche definiert /PE82/:

$$\rho(\underline{r},E) = \sum_j |\psi_j|^2 \delta(E - E_j) \qquad (2.10)$$

$\rho(\underline{r},E)$ ergibt sich aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen $\psi_j(\underline{r})^2$ am Ort $\underline{r}$ mit den Energieeigenwerten E_j. Dabei ist fraglich, für welche Werte von $\underline{r}$ man $\rho(\underline{r},E)$ berechnen soll: $\rho(\underline{r},E)$ könnte z.B. über eine Einheitszelle integriert werden oder aber bis zu einer bestimmten Tiefe z_o unterhalb der Oberfläche.

Im folgenden werden drei experimentelle Tests für Oberflächenzustände beschrieben. Ob eine Struktur im Photoelektronen-Spektrum durch einen Oberflächen- oder durch einen Volumenzustand verursacht wird, läßt sich erstens durch Variation der Anregungsenergie $\hbar\omega$ (d.h. durch Variation von $k_\perp$) bei senkrechter Emission der Photoelektronen prüfen. Ein Maximum, das durch einen Photoemissionsprozeß im Volumen verursacht wird, verschiebt sich mit der anregenden Photonenenergie, weil im allg. sowohl die unteren besetzten Bänder $E_{bulk}(k_\perp)$ als auch die oberen leeren Bänder $E_{bulk}(k_\perp)$ Dispersion zeigen und weil im 3-Schritt-Modell der Photoemission ein Elektron im Innern des Festkörpers zunächst in ein leeres Band angeregt wird, dann zur Oberfläche läuft und schließlich ins Vakuum austritt.

Für Atome an der Oberfläche kann das Photoelektron ohne $k_\perp$-Erhaltung direkt ins Vakuum übergehen, wo für jede Photonenenergie $\hbar\omega$ ein unbesetzter Endzustand vorhanden ist, d.h. ein Maximum im Spektrum, das durch einen Oberflächenzustand induziert wird, verschiebt sich nicht mit $\hbar\omega$. Ein gutes Beispiel hierfür ist der von Knapp /KHE79/ auf Cu(111) beobachtete Oberflächenzustand. Die Intensität der Photoemission aus Oberflächenzuständen hängt sehr stark von $\hbar\omega$ ab /KHE79/.

Der zweite Test, ob ein Maximum durch einen Oberflächenzustand verursacht wird, ist sein Verhalten bei Adsorption. Falls die Intensität schon für kleine Adsorbatbedeckungen (weniger als eine Monolage) stark zurückgeht, deutet dies auf einen Oberflächenzustand hin. Die Intensität "verschwindet" nicht einfach, sondern wird vielfach nur umverteilt /EP83, H-P83/.

Drittens läßt sich der Einfluß der Oberfläche im Vergleich zum Volumenbeitrag in den Spektren experimentell dadurch hervorheben, daß man winkelaufgelöst mißt und nur die Elektronen detektiert, die den Kristall nahezu parallel zur Oberfläche verlassen. Bei senkrechter Emission beträgt die Austrittstiefe der Photoelektronen (je nach Substanz und Photonenenergie leicht verschieden) typisch etwa 0.5 - 2 nm /I77/ und wird für nahezu streifenden Austritt der Photoelektronen auf die oberste Atomlage beschränkt. Weil Atome an der Oberfläche weniger nächste Nachbarn haben als Atome im Innern, wird für d-Band-Metalle erwartet, daß ihre d-Bänder ca. 15 % schmaler sind im Vergleich zu den Volumen-d-Bändern /PE82/. Dieser Effekt wurde z.B. für Ag bei streifender Emission der Photoelektronen /FM75/ und für einen nur 0.3 nm dünnen Ag-Film auf Cu(111) gemessen /HNR77/.

2.3.4 Photoemission von Adsorbaten

Wenn ein Atom oder Molekül sich auf einer Festkörperoberfläche befindet, spricht man von Adsorption. Dabei werden zwei Formen der Adsorption, Physisorption und Chemisorption, auf Grund ihrer Bindungsenergie unterschieden. Physisorbierte Atome sind normalerweise mit 0.1 - 1 eV pro Atom gebunden, chemisorbierte mit 1 - 5 eV pro Atom /LHG78/. Physisorption wird durch van der Waals-Kräfte verursacht und ist unspezifisch, wohingegen die Chemisorption sowohl für jede Adsorbat/Substrat Kombination als auch für einen speziellen Platz auf einer Oberfläche spezifisch ist.

Im Falle der Chemisorption überlappen sich die Wellenfunktionen des Substrates mit denen des Adsorbates. Diese Wechselwirkung führt im Newns-Anderson-Modell /LHG78/ dazu, daß ein Adsorbat-Eigenzustand $|f_a>$, der in unendlichem Abstand die diskrete Energie E_a hat, durch die Adsorption verschoben und verbreitert wird, falls die Wechselwirkung schwach ist (schwache Chemisorption). Für die sog. starke Chemisorption spaltet die adsorbatinduzierte Zustandsdichte $\rho_a(\underline{r},E)$ in einen bindenden und einen antibindenden Zustand auf, die energetisch recht scharf sind. Wie stark $\rho_a(\underline{r},E)$ räumlich und energetisch lokalisiert ist, hängt wie bei den Oberflächenzuständen davon ab, ob das Adsorbatniveau in einem Energieband des Festkörpers liegt oder nicht.

Mit der Chemisorption ist immer ein Ladungsübertrag (charge transfer) zwischen Adsorbat und Substrat verbunden, dessen Betrag im allg. mit dem Unterschied der Elektronegativität der beiden Partner korreliert ist. Das durch diesen Ladungsübertrag erzeugte Dipolmoment verändert die Austrittsarbeit des Substrates. Für eine annähernd ionische Chemisorption (z.B. für Alkalimetall-Adsorption) ist eine Interpretation der gemessenen Austrittsarbeitsänderung durch das erzeugte Dipolmoment einfach.

Durch eine Kombination von (winkelaufgelöster) UPS und XPS läßt sich ein Adsorbat/Substrat System häufig vollständig bestimmen. Z.B. gelingt dies wegen der geordneten Strukturen oft für Adsorption auf Einkristallen. Im Prinzip kann hier aus der Symmetrie der beobachteten Adsorbatorbitale auf die geometrische Anordnung des Adsorbates an der Oberfläche geschlossen werden, weil geometrische und elektronische Struktur eng zusammenhängen (Auswahlregeln) /PE82/. Ferner können Beugungseffekte der emittierten Photoelektronen an den Substratatomen gemessen und daraus durch Vergleich mit der Theorie die spezielle Adsorptionsgeometrie bestimmt werden /PE82/.

2.3.5 Photoemission von Xenon und Austrittsarbeit

Das System Ag/Xe wurde mit PES untersucht, weil dies die einzige Methode ist, mit der sich die lokale Austrittsarbeit bestimmen läßt (siehe unten). Das Edelgas Xenon (Z = 54) hat die elektronische Grundzustands-Konfiguration $(Kr)4d^{10}5s^{2}5p^{6}$. Die Ionisationspotentiale der einzelnen Xe-Niveaus sind durch PES an gasförmigem Xe sehr genau bestimmt worden /S-B69,TBBB70/. Eine Ionisation des 5p-Niveaus liefert in der Gasphase wegen der Spin-Bahn-Kopplung zwei Endzustände mit unterschiedlicher Ionisierungsenergie: $^{2}P_{3/2}$ = 12.130 eV und $^{2}P_{1/2}$ = 13.436 eV /TBBB70/.

Der $^{2}P_{3/2}$-Zustand ist vierfach entartet ($m_j=\pm 3/2$ und $m_j=\pm 1/2$) und der $^{2}P_{1/2}$-Zustand zweifach ($m_j=\pm 1/2$). Durch die Adsorption an der Oberfläche kann der $^{2}P_{3/2}$-Zustand in die beiden zweifach entarteten Subzustände ($^{2}P_{3/2}$, $m_j=\pm 3/2$) und ($^{2}P_{3/2}$, $m_j=\pm 1/2$) aufgespalten werden Abb.2.2. Als Ursache der Aufspaltung werden drei verschiedene Erklärungen angeführt: Kristallfeld-Aufspaltung, Bildladungs-Abschirmung und Xe-Xe-Wechselwirkung.

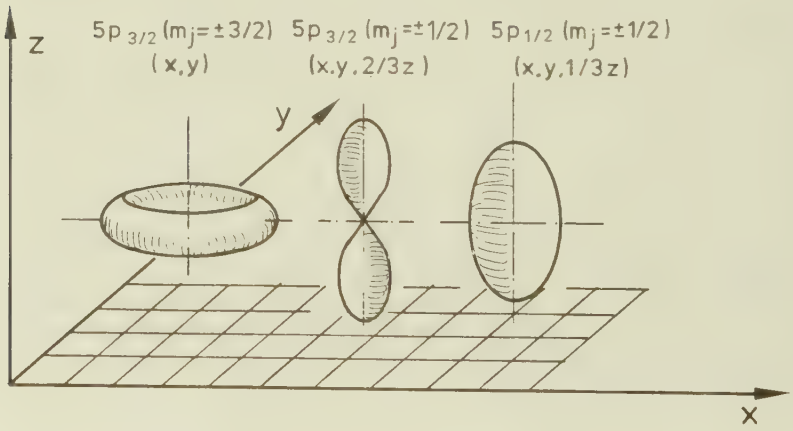


Abb.2.2 /KNWE79/
schematische Darstellung der Xe5p-Orbitale

Eine Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Zustandes wurde z.B. experimentell von Waclawski und Herbst /WH75/ für Xe physisorbiert auf W(100) und von Horn et al. /SHBK79,HSB78/ für Xe auf Pd(100) gefunden. Waclawski und Herbst /WH75/ interpretieren die aus der Linienverbreiterung berechnete Aufspaltung von 0.3 eV als Kristallfeld-Aufspaltung durch das Feld an der Oberfläche. Matthew und Devey /MD76/ und Antoniewicz /A77/ zeigten, daß in diesem Modell eine sehr hohe positive Ladung (0.5 Elektron/Atom) an der Metalloberfläche angenommen werden muß, daß aber eine Aufspaltung in der richtigen Größe durch die Bildladungsabschirmung erklärt werden kann.

Nach Antoniewicz wird das ($^2P_{3/2}$, $m_j=\pm 1/2$)-Niveau hauptsächlich aus p_z-Orbitalen gebildet und steht senkrecht zur Oberfläche, während das ($^2P_{3/2}$, $m_j=\pm 3/2$)-Niveau p_{xy}-Charakter hat und die Ladungsverteilung im wesentlichen parallel zur Oberfläche ist (Abb.2.2). Ein Loch im ($^2P_{3/2}$, $m_j=\pm 1/2$)-Niveau ist also im Mittel näher an der Oberfläche, wird deshalb besser abgeschirmt und hat folglich eine kleinere Bindungsenergie. Falls das Kristallfeld an der Oberfläche der Grund für die Aufspaltung ist /WH75/, hätte das ($^2P_{3/2}$, $m_j=\pm 3/2$)-Niveau die niedrigere Bindungsenergie. Die beiden Modelle widersprechen sich also.

Von Horn und Mitarbeitern /HSB78,SHBK79/ wurde mit ARUPS bewiesen, daß die bisher diskutierte Aufspaltung auf Pd(100) nur für hohe Xe-Bedeckungen (>0.35 Monolagen) auftritt, was auf eine direkte laterale Wechselwirkung der Xe-Atome hindeutet. Diese laterale Wechselwirkung erklart ebenso die gefundene Dispersion. Für kleine Xe-Bedeckungen (< 0.11 Monolagen) ist das 5p3/2-Niveau nicht aufgespalten, aber etwa 0.1 eV breiter als das 5p1/2-Niveau, was durch die beiden oben diskutierten Modelle erklärt werden könnte. Durch Variation des Einfallswinkels des Lichtes wurde gezeigt, daß der ($^2P_{3/2}$, $m_j=\pm 3/2$)-Zustand die kleinere Bindungsenergie hat /SHBK79/.

Im Gegensatz hierzu finden Opila und Gomer /OG83/ auf W(110) eine Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Zustandes von (0.32 $\pm$ 0.04) eV für kleine Bedeckungen ($0.04 < \theta < 1$), schließen aber aus der Spin-Bahn-Aufspaltung des Xe in der zweiten Lage, daß hier der $^2P_{3/2}$-Zustand nicht aufgespalten ist. Sowohl die Aufspaltung als auch

die Lage dieses Zustandes ändern sich nicht mit der Bedeckung. Opila und Gomer /OG83/ folgern also, daß die Aufspaltung nicht durch direkte Xe-Xe-Wechselwirkung verursacht werden kann.

Wandelt und Mitarbeiter /KNWE79/ finden auf Pd(110) als Funktion der Xe-Bedeckung keine Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Zustandes und erklären dies und die Verschiebung der 5p-Niveaus durch eine indirekte (durch das Metall) Wechselwirkung zwischen den Xe-Atomen. Ihre Ergebnisse, insbesondere die Verkleinerung der Spin-Bahn-Aufspaltung, lassen sich nicht durch das Bilddipolmodell /A77,MD76/ beschreiben. In einer neueren theoretischen Arbeit behandeln Ishi und Ohno /IO84/ das gekoppelte Xe/Metall System und finden wegen der Zylindersymmetrie auch schon für kleinste Xe-Bedeckungen eine 0.214 eV große Aufspaltung und eine Energiedifferenz von 1.326 eV zwischen den $^2P_{1/2}$- und $^2P_{3/2}$-Zuständen.

Wie die obige Diskussion und die nicht übereinstimmenden Ergebnisse zeigen, sind die Ursachen für eine Aufspaltung des $^2P_{3/2}$-Zustandes (Kristallfeld-Aufspaltung, Bildladungs-Abschirmung, direkte und indirekte Wechselwirkungen) auf verschiedenen Substraten unterschiedlich effektiv wirksam.

Das zur Zeit starke Interesse an praktischen und theoretischen Untersuchungen zur Adsorption von Xe auf Metalloberflächen rührt hauptsächlich daher, daß mit der Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX) /W84/ die Metalloberfläche auf atomarem Maßstab charakterisiert werden kann, z.B. läßt sich die lokale Austrittsarbeit bestimmen.

Es existieren viele verschiedene Methoden, die Austrittsarbeit ϕ zu messen /CL78,SH79,KW81/, u.a. auch die häufig benutzte Kelvin-Methode. Mit ihr lassen sich unter günstigen experimentellen Bedingungen Austrittsarbeitsänderungen auf einige meV genau messen /R-D82/. Die Kelvin-Methode hat aber zwei Nachteile: erstens lassen sich nur ϕ-Änderungen bestimmen und zweitens mittelt das Verfahren (wie alle anderen Methoden auch) über einen gewissen Bereich der untersuchten Probe.

Die im folgenden beschriebene Photoemissionsmethode gestattet sowohl eine absolute als auch eine lokale Bestimmung der Austrittsarbeit /W84/. Die absolute, nicht lokale Austrittsarbeit ergibt sich sofort, indem man die Breite B des Photoelektronen-

Spektrums, gemessen von der Fermi-Energie bis zur Abschneidekante der wahren Sekundärelektronen, von der Photonenenergie $\hbar\omega$ subtrahiert: $\phi = \hbar\omega - B$. Die üblicherweise erreichte Genauigkeit beträgt $\pm$ 100 meV. Wenn die Austrittsarbeit der untersuchten Probe nicht homogen ist, wie z.B. für polykristalline Metalle, wird ϕ zu niedrigen Werten hin gewichtet, weil die Abschneidekante von den Sekundärelektronen bestimmt wird, die aus Probenbereichen mit der kleinsten Austrittsarbeit stammen.

Wie im wesentlichen von Wandelt und Mitarbeitern /W84/ gezeigt, läßt sich mit PAX die lokale Austrittsarbeit mit atomarer Auflösung bestimmen. Dies wurde z.B. experimentell bewiesen, indem für einen gestuften Pd-Kristall an den Stufen eine kleinere Austrittsarbeit als auf den Terrassen bestimmt wurde /W84/ oder indem z.B. für eine PtPd-Legierung spezielle Adsorptionsplätze nachgewiesen wurden /KWE79/. Aus diesen Experimenten und einer einfachen elektrostatischen Abschätzung /HKWE80/ läßt sich der Begriff "lokal" quantisieren: Bereiche von ca. 1 nm Durchmesser mit unterschiedlicher Austrittsarbeit können aufgelöst werden.

Die Grundlage der Methode bildet die Beobachtung, daß die Xe5p-Bindungsenergie BE_V (bezogen auf das Vakuum-Niveau) für sehr kleine Xe-Bedeckungen unabhängig vom Substrat ist (Abb.2.3) /W84/:

$$BE_V(5p_{1/2}) = BE_F(5p_{1/2}) + \phi_c = \text{konst.} \qquad (2.11)$$

ϕ_c ist die Austrittsarbeit des adsorbatfreien Metalls. Diese zunächst erstaunliche Tatsache, daß das Xe5p-Niveau auf das Vakuum-Niveau und nicht auf das Fermi-Niveau des Metalls bezogen ist, liegt an der schwachen Xe/Metall Wechselwirkung und am großen Durchmesser des Xe-Atoms. Denn der stark veränderliche Beitrag zur Austrittsarbeit erstreckt sich nur ca. 0.2 nm jenseits der letzten Atomlage /LK71,LW82/, während das Xe-Atom (jedenfalls sein Zentrum) ca. 0.3 nm vor der Oberfläche sitzt. Dies hat die Konsequenz, daß das Referenzpotential des Xe auch in der Nähe einer Oberfläche das gleiche ist wie im Gas, nämlich BE_V. Wegen der schwachen Xe/Metall-Bindung sind chemische Verschiebungen und

Relaxation nach Wandelt/WG84,W84/ für alle untersuchten Metalle innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß (1.1 $\pm$ 0.1 eV).

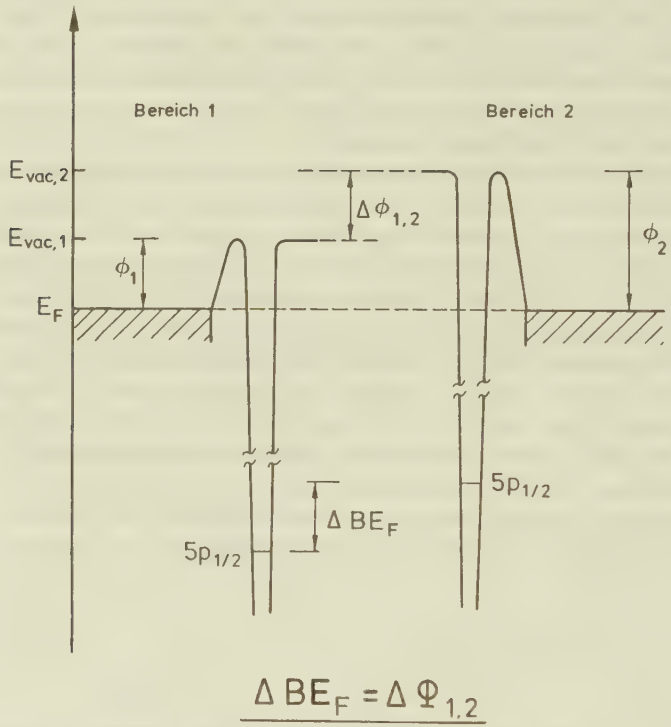


Abb.2.3 /W84/
Energiediagramm für Xe-Atome auf 2 Substraten mit der Austrittsarbeit ϕ_1 und ϕ_2. Die beiden Substrate können verschiedene Metalle oder unterschiedliche Bereiche einer nicht homogenen Metalloberfläche mit unterschiedlicher Austrittsarbeit sein.

Als Beispiel für die einzigartige Ortsauflösung bei der Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit ist im Abb.2.4 ein Experiment von Daiser und Wandelt an einem gestuften Pt(111)-Kristall gezeigt /DW83/. Abb.2.4a enthält UPS-Spektren der Xe5p-Niveaus, wovon im folgenden nur das $5p_{1/2}$-Niveau diskutiert wird. An den drei obersten Kurven erkennt man, daß dieses Niveau für eine kleine Xe-Bedeckung (0.6 L) zu einer um 0.98 eV größeren Bindungsenergie verschoben ist, was einer Verkleinerung der Austrittsarbeit um ebenfalls 0.98 eV entspricht.

Wie die Autoren zeigen, stammt das für 0.6 L gemessene Spektrum von Xe, das an den Stufen adsorbiert ist (Xe(s)), während das oberste Spektrum bei $1 \cdot 10^{-5}$ Torr etwa einer Monolage Xe entspricht, also hauptsächlich von Xe auf Terrassenplätzten stammt (Xe(T)). Die durch Xe(s) verursachte Asymmetrie der Linie ist aber noch gut zu erkennen. Die drei unteren Spektren zeigen die Xe5p-Linie als Funktion der Bedeckung für den gestuften Kristall, der vor der Xe-Begasung mit Sauerstoff gesättigt wurde.

Die aus den Spektren in Abb.2.4a bestimmten $5p_{1/2}$-Bindungsenergien sind in Abb.2.4b eingetragen und mit der $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xe, adsorbiert auf einem glatten Pt(111)-Kristall, verglichen. Wie man sieht, führt der Sauerstoff zu einer Verkleinerung der $5p_{1/2}$-Bindungsenergien von Xe(T) auf Terrassenplätzen um 0.18 eV, während die $5p_{1/2}$-Linie für Xe(s) an Stufen um 0.36 eV verschoben ist. Dies zeigt einerseits, daß auf einem gestuften Pt-Kristall zwei unterschiedliche Sauerstoff-Spezies existieren /DW83/ und andererseits die sehr hohe Auflösung der PAX-Methode zur Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit.

Abb.2.4a

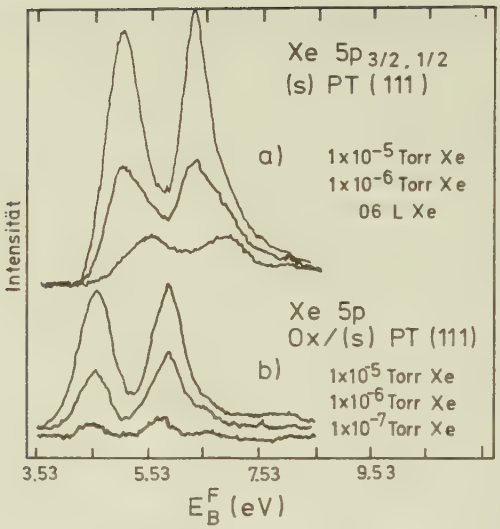


Abb.2.4b

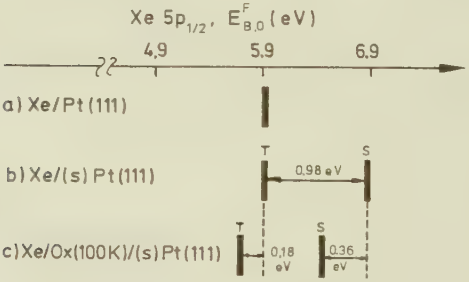


Abb.2.4 /DW83/

a) Photoemissions-Spektren der Xe5p-Niveaus auf einer sauberen (a) und einer mit Sauerstoff vorbelegten (b) gestuften Pt(111)-Oberfläche.

b) $Xe5p_{1/2}$-Bindungsenergie bezogen auf die Fermi-Energie $E^F_{B,0}$ für sehr kleine Xe-Bedeckungen auf (a) einer perfekten Pt(111)-Oberfläche, (b) auf einer gestuften Pt-Oberfläche und (c) auf der gestuften Fläche, die bei T_E = 100 K mit Sauerstoff vorbelegt worden war. Man beachte, daß die durch den Sauerstoff bewirkte Verschiebung des $5p_{1/2}$-Niveaus an den Stufen größer ist als auf den Terrassen.

2.4 Thermodesorptions-Spektroskopie

Die Abtrennung von Teilchen von einer Oberfläche durch thermische Anregung heißt Thermodesorption. Außer dieser gibt es noch andere Desorptionsmechanismen, z.B. die durch Elektronen stimulierte Desorption (ESD) oder die Photodesorption, die durch Wechselwirkung des Adsorbates mit eingestrahlten Photonen bewirkt wird. Diese Desorptionsprozesse wurden von Menzel /M75,M82/ zusammenfassend beschrieben. In diesem Abschnitt werden einige grundlegende theoretische Ansätze dargestellt, und es wird auf einige Punkte hingewiesen, die bei der Interpretation von Thermodesorptions-Spektren zu beachten sind.

Die TDS bestimmt die durch einen Temperaturanstieg verursachte Desorptionsrate R_d (desorbierte Teilchen pro Zeit und geometrischer Fläche) als Funktion der Bedeckung N pro geometrischer Fläche und der Temperatur:

$$R_d = dN/dt = f(N,T) \tag{2.12}$$

Die Anfangsbedeckung N_o erhält man durch Integration der Gleichung (2.12):

$$\int_0^\infty R_d dt = N_o \tag{2.13}$$

Für die Funktion f(N,T) wird die Polanyi-Wigner-Gleichung angesetzt:

$$R_d = N^m k_m \cdot \exp(-E_m/RT) \tag{2.14}$$

N^m: Bedeckung (cm^{-2})
m : Ordnung
k_m: (Exponential-) Vorfaktor oder Frequenzfaktor
E_m: Desorptionsenergie

Der Frequenzfaktor k_m gibt die Anzahl der Versuche des Systems an zu desorbieren und die exp-Funktion repräsentiert die Anzahl der erfolgreichen Versuche, die eine ausreichende minimale Ener-

gie haben. Das Ziel eines Thermodesorptions-Experimentes ist die Bestimmung von vier kinetischen Parametern: (1) der Ordnung m des Desorptionsvorganges, (2) des Frequenzfaktors k_m, (3) der Desorptionsenergie E_m und (4) der Anzahl von Bindungszuständen, bzw. Adsorptionsplätzen des Moleküls und der Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Zustände. Eine Bestimmung dieser Größen ist nicht immer eindeutig möglich, denn Gl.(2.14) ist eine makroskopische Beschreibung einer komplizierten Folge mikroskopischer Schritte, so daß kein zwingender Zusammenhang zwischen dem Mechanismus und der Ordnung der Reaktion aus dem Experiment abgeleitet werden kann, sondern es kann nur gezeigt werden, daß ein vorgeschlagener Mechanismus nicht im Widerspruch zum Experiment steht. Ferner läßt sich Gl.(2.14) oft gleich gut für verschiedene Kombinationen von m, k_m und E_m an experimentelle Desorptionsspektren anpassen.

Bei der temperaturprogammierten Desorption wird das Substrat kontinuierlich geheizt und die Desorptionsrate als Funktion der Temperatur gemessen. Fast immer wird ein linearer Temperaturanstieg gewählt:

$$T = T_o + \beta t \qquad (2.15)$$

T_o: Anfangstemperatur
t : Zeit
β : Heizrate

Die Desorptionsrate wird meistens über den (Partial-) Druckanstieg im Rezipienten bestimmt, obwohl auch jede andere physikalische Eigenschaft, die proportional zur Bedeckung der Oberfläche ist, genutzt werden könnte, z.B. die Austrittsarbeit oder die Auger-Intensität des Adsorbates /M82/. Die Beliebtheit der Druckanstiegs-Methode, die auf Redhead /R62/ und Carter /C62/ zurückgeht, hat folgende Gründe: (1) ein Massenspektrometer ist im UHV-Rezipienten meistens vorhanden und ist einfach zu handhaben, (2) verschiedene Adsorptionszustände können mit Maxima in der Desorptionsrate korreliert werden, (3) eine Integration der Desorptionsrate liefert die (relative) Bedeckung und (4) m, k_m und E_m können mit gewissen Einschränkungen bestimmt werden.

Die Desorptionsrate wird folgendermaßen mit dem Druckanstieg im Rezipienten korreliert /M75/:

$$dp/dt = (kT/V)(dN_g/dt) = Q/V - Sp/V \qquad (2.16)$$

p : Druck im Rezipienten
V : Volumen des Rezipienten
N_g: Anzahl der Gasteilchen im Volumen
Q : Massenfluß des Gases (Torr·l/s)
S : effektives Saugvermögen der Pumpe (l/s)

Daraus ergibt sich durch Gleichsetzen der desorbierten und der abgepumpten Gasmenge:

$$A \cdot R_d(t) = S \cdot \Delta p/kT + (V/kT)(dp/dt) \qquad (2.17)$$

A : Fläche des Substrates
$\Delta p = p - p_o$: Druckanstieg
p_o : Basisdruck vor der Desorption

$A \cdot R_d$ gibt die Anzahl der freigesetzten Moleküle an, $S \cdot \Delta p/kT$ die Anzahl der durch die Pumpe abgepumpten Molekule und $(V/kT)(dp/dt)$ den Druckanstieg durch die Zunahme des Gases im Rezipienten. Mit den Abkürzungen $\tau = V/S$ (charakteristische Pumpzeit) und $a = AkT/V$ folgt aus (2.17):

$$dp/dt + \Delta p/\tau = a \cdot R_d(t) \qquad (2.18)$$

Es gibt 2 Grenzfälle: (1) große charakteristische Pumpzeit, d.h. τ lang im Verhältnis zur Heizzeit, dann gilt: $dp/dt \sim R_d(t)$, und (2) kleine charakteristische Pumpzeit, d.h. $\tau \approx 0$, dann gilt: $\Delta p \sim R_d(t)$.

Der zweite Fall trifft auf moderne UHV-Anlagen und nicht sehr große Heizraten zu. Auch wenn nicht der Partialdruckanstieg Δp gemessen wird, sondern direkt in ein Massenspektrometer hinein desorbiert wird (Kap.3.4), ist die Desorptionsrate direkt proportional zum gemessenen Desorptionsfluß. Wie Chan und Weinberg

/CW78/ gezeigt haben, muß der Kehrwert des Produktes aus Heizrate und Pumpzeit größer als 0.5 sein, wenn E_m und k_m aus den gemessenen Spektren berechnet werden sollen.

Im folgenden Abschnitt wird qualitativ diskutiert, was bei der Bestimmung von m, E_m und k_m aus gemessenen Desorptionsspektren zu beachten ist und wie sich eine Bedeckungsabhängigkeit von $E_m(N)$ und $k_m(N)$, bzw. eine Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander, auf die Form und Lage der Desorptionsmaxima auswirkt. Zunächst sei angenommen, daß E_m und k_m nicht von N abhängen. Durch Einsetzen von Gl.(2.15) in Gl.(2.14) und Bestimmung der maximalen Desorptionsrate bei der Temperatur T_p findet man dann mit gewissen Näherungen /R62/ für Desorption m-ter Ordnung /M79/:

$$E_m/RT_p^2 = \beta^{-1} \cdot k_m \cdot N_o^{m-1} \cdot \exp(-E_m/RT_p) \qquad (2.19)$$

N_o: Anfangsbedeckung der Oberfläche

Die Ordnung m der Desorption läßt sich aus der Bedeckungsabhängigkeit von T_p oder aus der Linienform bestimmen. Gl.(2.19) zeigt, daß T_p für Desorption 1. Ordnung (m = 1) und konstante Desorptionsenergie nicht von der Anfangsbedeckung abhängt. Die Desorptionslinie ist asymmetrisch zu T_p /R62,M79/ für m = 1. Das Verhältnis der Fläche integriert von niedrigen Temperaturen bis T_p zur Gesamtfläche unter der Kurve ist gleich 1/e. E_1 läßt sich aus Gl.(2.19) berechnen, wenn man k_1 kennt oder für k_1 einen typischen Wert von 10^{13} Hz annimmt.

Für m ≠ 1 hängt T_p von der Anfangsbedeckung ab. Z.B. wird die Temperatur T_p für m = 2 und E_2 = konst. mit zunehmender Bedeckung zu kleineren Werten verschoben. Die Größen E_m und k_m lassen sich aus den Desorptionsspektren durch numerische Anpassung der Gl.(2.19) oder durch spezielle Auftragungen dieser Gleichung bestimmen. Z.B. liefert Gl.(2.19) und eine Auftragung von $\log(N_o \cdot T_p^2)$ gegen $1/T_p$ für Desorption 2. Ordnung eine Gerade mit der Steigung E_2/R. Die Anfangsbedeckung N_o kann durch Einsetzen in Gl.(2.19) bestimmt werden. Für m = 2 ist die Desorptionslinie symmetrisch zu T_p /R62/.

Die Desorptionsenergie und der Vorfaktor lassen sich für beliebige Ordnungen bestimmen, wenn die Heizrate um mehr als 2 Größenordnungen verändert wird /M75,M79/. Bei der Bestimmung von E_m und k_m ist allerdings Vorsicht geboten, weil nicht immer davon ausgegangen werden darf, daß E_m und k_m unabhängig von der Bedekkung sind /M75/. Eine Verkleinerung von T_P wie für $m = 2$ und $E_2 =$ konst. erhält man auch für Desorption 1. Ordnung mit einer bedeckungsabhangigen Desorptionsenergie, wenn E(N) mit der Bedekkung kleiner wird. Die beiden Fälle lassen sich aber oft unterscheiden, weil die Verschiebung von T_P für $m = 2$ ca. 100 K und größer ist und für $m = 1$ nur 25 - 50 K /M79/. Für $0 < m < 1$ wird T_P mit wachsender N_o zu höheren Temperaturen T_P verschoben.

An Hand von berechneten Desorptionsspektren machten Soler und Garcia /SG83/ und Redondo und Mitarbeiter /RZG84/ den Einfluß einer Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsenergie $E_m(N)$ und des Vorfaktors $k_m(N)$ auf die Desorptionsrate deutlich. Soler und Garcia gehen für $m = 1$ von Gl.(2.14) aus und setzen E(N) und k(N) in Gl.(2.14) ein. Sie zeigen, daß die Variation von k_1 keinen großen Einfluß hat, daß aber eine Änderung von $E_1(N)$ um einige Prozent den gleichen Effekt auf die Halbwertsbreite der Desorptionsspektren hat wie eine Änderung von k_1 um einige Größenordnungen. Deshalb ist die Halbwertsbreite keine gute Größe, um k_1 zu bestimmen, sondern für den Vorfaktor sollte 10^{13} - 10^{15} Hz eingesetzt werden und dann nur $E_1(N)$ aus den Spektren bestimmt werden.

Die Arbeit /SG83/ wird von Habenschaden und Küppers /HK83/ als zu pessimistisch kritisiert. Sie zeigen, daß aus dem Einsatz der Desorptionsspektren mit der Bedeckung als Parameter eine bedekkungsabhängige Desorptionsenergie E(N) bestimmt werden kann, ohne den Frequenzfaktor zu kennen.

Redondo und Mitarbeiter /RZG84/ berechnen die Desorptionsrate für das System Xe/W(111) in einem makroskopischen Bild mit einer von ihnen entwickelten klassischen, stochastischen Diffusionstheorie. Auch sie nehmen den Vorfaktor und die Desorptionsenergie als bedeckungsabhängig an. Sie berechnen die Desorptionsspektren einmal für eine abstoßende Xe-Xe-Wechselwirkung und einmal für eine anziehende und kommen wie Soler und Garcia /SG83/ zu dem Ergebnis, daß der Vorfaktor am besten als konstant und die De-

sorptionsenergie bedeckungsabhängig anzusetzen ist. Die berechnete Änderung der Desorptionsenergie ist allerdings größer als die experimentell gemessene Änderung. Eine attraktive (repulsive) Wechselwirkung schiebt die Temperatur T_p, bei der das Maximum der Desorptionsrate auftritt, mit wachsender Anfangsbedeckung zu höheren (niedrigeren) Temperaturen /RZG84/. Für eine attraktive (repulsive) Wechselwirkung ist der Anstieg (Abfall) der Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung /RZG84/.

3. Experimentelle Techniken und Probenpräparation

3.1 Ag-Quelle und Probenpräparation

Für die beschriebenen Experimente wurden einige hundert Ag-Filme benötigt. Zur Herstellung dieser Filme wurde die in Abb.3.1 gezeigte Quelle konstruiert, die sich gut bewährt hat.

Die Quelle besteht aus einen Al_2O_3-Keramikröhrchen (99.7 % Al_2O_3, $\varnothing$ = 3 mm) in dessen Außenseite mit einer kleinen Diamantschleifscheibe ein Gewinde geschliffen wurde. Auf dieses Gewinde ist der Mo-Heizdraht ($\varnothing$ = 0.2 mm) gewickelt und mit zwei Klemmen (obere aus V2A-Stahl, untere aus Kupfer) befestigt. Der Heizdraht wird außen durch eine Al_2O_3-Paste (99.7 % Al_2O_3 mit destilliertem Wasser angerührt) fixiert. Die neue Quelle wurde zunächst ohne Silberfüllung auf eine ausreichend hohe Temperatur geheizt, um die Al_2O_3-Paste zu einer glasartigen Keramikschicht anzuschmelzen. Ein Cu-Zylinder bildet einen Strahlungsschild und eine Begrenzung des Dampfstrahles. Die beiden Cu-Stangen, die in Längsrichtung verschiebbar sind, sorgen für mechanische Stabilität und dienen als Stromzuführung. Die ganze Quelle ist auf einer CF35-3fach-Stromdurchführung aufgebaut.

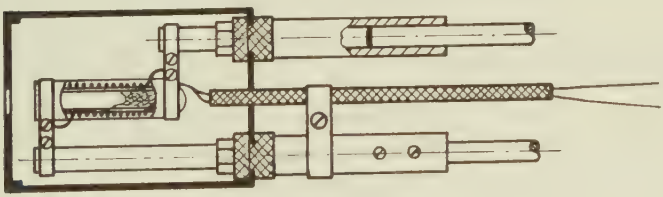


Abb.3.1 Ag-Quelle (Beschreibung im Text)

Die Dampfrate der Quelle als Funktion des Heizstromes wurde in einem UHV-Testrezipienten mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdicken Meßkopfes bestimmt. Ein Gleichstrom-Netzteil lieferte den Heizstrom. Die Temperatur der Quelle wurde mit einem Pt/PtRh-Thermoelement ohne Ausgleichsstelle direkt mit einem Digitalvoltmeter gemessen. Etwa 3 min nach Einschalten des Heizstromes stabilisierte sich die Temperaturanzeige und die Dampfrate. Für die gewünschte Dampfrate von 1 nm/s wurde ein Strom von (3.4 $\pm$ 0.1) A ermittelt (Leistung ca. 60 W). Der Heizstrom wurde während des Dampfens von Hand um $\pm$ 0.1 A nachgeregelt, so daß die Anzeige der Thermospannung und die Dampfrate konstant blieben.

Die hier beschriebene Ag-Quelle wurde zur Herstellung sämtlicher Filme eingesetzt, wobei der Heizstrom immer etwa 3.4 A betrug und die Aufdampfrate der Ag-Filme ca. 1 nm/s. Der Druck im UHV-Rezipienten blieb während des Aufdampfens normalerweise unter $6 \cdot 10^{-10}$ Torr und stieg nur in seltenen Fällen auf maximal $1 \cdot 10^{-9}$ Torr an. Die Schichtdicke der Filme betrug meistens 200 nm. In einer Versuchsreihe wurden viele Schichten übereinandergedampft, weil sich die Ag-Filme, die übereinandergedampft worden waren, weder mit UPS noch mit TDS von denen unterscheiden ließen, die direkt auf das Cu-Substrat niedergeschlagen worden waren. Nach Beendigung einer Serie von Experimenten wurde die Dampfrate der Quelle auf die oben beschriebene Weise kontrolliert, um festzustellen, ob die Füllmenge einen Einfluß auf die Dampfrate hat. Dabei wurden keine größeren Abweichungen gefunden.

Zum Begasen der Ag-Filme (99.995 % Ag) wurde der gesamte UHV-Rezipient bei laufenden Pumpen mit dem entsprechenden Gas (99.99 % Xe oder 99.998 % O_2) auf etwa 10^{-8} bis 10^{-6} Torr gefüllt. Die Begasung wird in Langmuir = 10^{-6} Torr.s angegeben. Für alle Druckangaben in dieser Arbeit wurde die Anzeige des Ionisationsmanometers bei einer O_2-Begasung nicht und bei einer Xe-Begasung mit einem Faktor 2.7 korrigiert. Am Rezipienten für die TDS stand ein UHV-Gaseinlaßsystem (Restgasdruck 10^{-7} Torr) zur Verfügung. Für die Photoemissions-Experimente war die Xe-Druckdose über ein Dosierventil direkt an den UHV-Rezipienten angeflanscht, während der Sauerstoff meistens über ein Gaseinlaßsystem dosiert wurde, welches mit einer Drehschieberpumpe evakuiert wurde. Um Verunrei-

nigungen auszuschließen, wurde das Einlaßsystem vor jeder Begasung mehrfach mit Sauerstoff gespült. Bei den letzten Experimenten, bei denen auch dieses Einlaßsystem mit einer Turbomolekularpumpe ausgerüstet war, wurden keine anderen Ergebnisse gewonnen als vorher.

3.2 C/Pt-Abdrücke und Elektronenmikroskopie

In einem UHV-Testrezipienten (Enddruck $2 \cdot 10^{-9}$ Torr) wurden von den Ag-Filmen in situ C/Pt-Abdrücke angefertigt. Die mit Diamantspray (15 - 1 μm) spiegelnd polierten Cu-Substrate wurden an einer Kühlfalle befestigt, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden konnte. Auf dieses Cu-Substrat oder auf Glimmer wurde aus einem W-Schiffchen verdampftes Ag niedergeschlagen. Anschließend wurde die Probe unter einem Winkel von ca. 25° zur Oberfläche mit C/Pt (Balzers 50:50 Kohle-Platin-Presslinge) aus einem Elektronenstrahl-Verdampfer schräg bedampft. Die C/Pt-Schichtdicke betrug ca. 13 nm.

Das Ag und die C/Pt-Mischung wurden entweder beide bei RT oder bei 110 K niedergeschlagen. Nach dem Erwärmen auf RT wurde das Substrat ausgebaut und die Ag/C/Pt-Schicht in verdünnter Salpetersäure abgelöst ($H_2O:HNO_3$ = 4:1). Dabei löste sich zunächst die gesamte Schicht vom Cu- oder Glimmer-Substrat und nach einiger Zeit wurde auch das Ag aufgelöst, so daß der C/Pt-Abdruck auf der Säure schwamm. Diese Schichten wurden durch Umsetzen auf destilliertes Wasser gewaschen und dann mit EM-Trägernetzchen aufgefangen. Die C/Pt-Abdrücke wurden in einem Philips-M300-Elektronenmikroskop untersucht.

3.3 Photoelektronen-Spektrometer

Die Photoemissionsexperimente wurden in Duisburg in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. A. Goldmann durchgeführt. Dort steht ein ESCALAB-Elektronenspektrometer (VG Scientific) zur Verfügung mit Einrichtungen für Ultraviolett- (UPS) und Röntgenstrahlen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS).Der Winkel zwischen den Lichtquellen und dem Analysator ist konstant 40°. Die Energieauflösung des Spektrometers kann oberhalb von 30 meV kontinuierlich variiert werden. Bei den Experimenten dieser Arbeit wurden zur Anregung folgende Photonenenergien benutzt: HeI = 21.22 eV, HeII = 40.82 eV und Al K_α = 1486.6 eV /CL78/. Das He-Licht war unpolarisiert und die Al K_α -Strahlung nicht monochromatisiert. Typische Werte für die eingestellte Energieauflösung der Apparatur sind: 30 meV für HeI, 100 meV für HeII und 1 eV für Al K_α. Alle Angaben einer Bindungsenergie BE_F sind immer auf die Fermi-Energie E_F bezogen.

Die Austrittsarbeit ϕ läßt sich wie in Kap.2.3.5 beschrieben aus der Breite des Photoelektronenspektrums bestimmen. Wenn die Austrittsarbeit der Probe kleiner ist als die des Spektrometers, muß die Probe auf ein negatives Potential gegen den Analysator gelegt werden, um ϕ aus der Sekundärelektronen-Kante zu bestimmen. ϕ läßt sich nur dann genau festlegen, wenn der Raum zwischen Probe und Analysator-Eintrittsspalt völlig feldfrei ist und wenn alle detektierten Elektronen auch aus der Probe stammen ("wahre Sekundärelektronen"). Die Lage der Sekundärelektronen-Kante (bezogen auf E_F) hängt dann nicht von der angelegten Spannung U ab. In den Experimenten wurde aber eine Spannungsabhängigkeit für kleine Spannungen festgestellt. Die Spannung wurde jeweils so groß (2 - 8 V) gewählt, daß bei einer weiteren Erhöhung keine Änderung der Kante mehr auftrat. Der so abgeschätzte Fehler bei der Bestimmung der Austrittsarbeit beträgt $\pm$ 200 meV.

An dieses Spektrometer wurden eine Kryopumpe zur Probenkühlung (Kap.3.4) und die Ag-Quelle (Kap.3.1) angebaut. Der Probenhalter (Abb.3.2a) wurde wie in Kap.3.4 beschrieben an die Kühlung angeschlossen, war aber gegen den Kaltkopf der Kryopumpe mit einer 0.025 mm dicken Kaptonfolie elektrisch isoliert, damit die Probe

gegen das Spektrometer auf ein elektrisches Potential gelegt werden konnte. Die Probe, die direkt auf eine der beiden polierten Seiten des Probenhalters aufgedampft wurde, konnte mit einem Mo-Draht indirekt geheizt werden. Die Temperatur wurde mit einem AuFe/NiCr-Thermoelement mit Eispunkt gemessen.

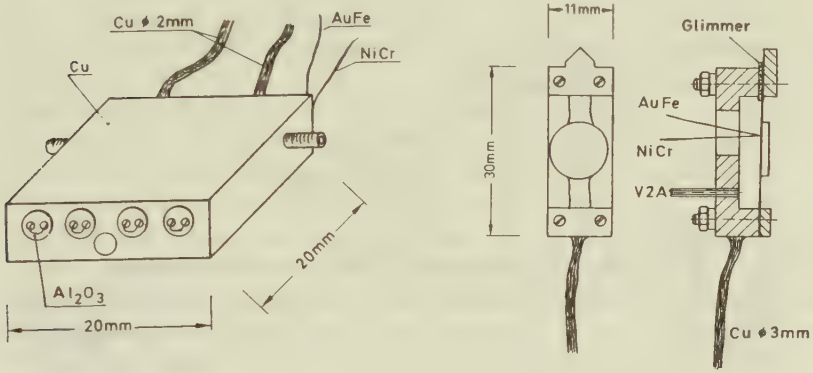


Abb.3.2a

Abb.3.2b

Abb.3.2
a) Probenhalter für die Photoemissions-Spektroskopie
b) Probenhalter für die Thermodesorptions-Spektroskopie

3.4 Thermodesorptions-Apparatur

Für die Thermodesorptions-Experimente wurde der in Düsseldorf vorhandene Raman-UHV-Rezipient/P84/ benutzt, der wahlweise mit einer Turbomolekularpumpe oder einer Ionenzerstäuber- und einer Titansublimationspumpe auf einen Enddruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr evakuiert werden kann.

In diese UHV-Apparatur wurden die Ag-Quelle (Kap.3.1), eine Kryopumpe zur Probenkühlung (geschlossenes He-Kreislaufsystem der Firma CTI-Cryogenics nach dem Gifford-McMahon-Prinzip) und die Thermodesorptionseinrichtung (Abb.3.3) integriert. Der Kaltkopf der Kryopumpe erreicht eine minimale Temperatur von 18 K (gemessen mit dem eingebauten H_2-Thermometer).

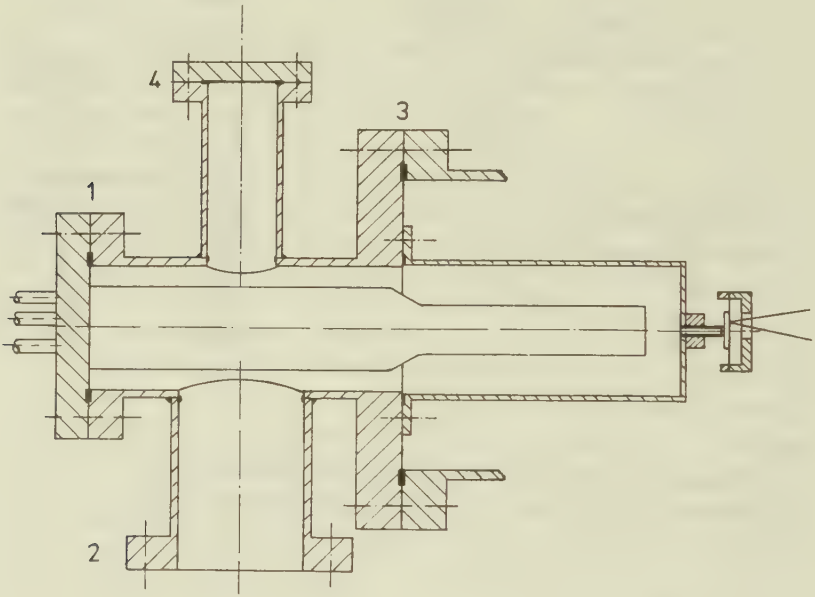


Abb.3.3
Thermodesorptions-Einrichtung mit eingebautem Massenspektrometer und der Probe in Desorptionsstellung
Flansch 1: Quadrupol-Massenspektrometer
Flansch 2: Turbomolekularpumpe
Flansch 3: UHV-Rezipient
Flansch 4: Blindflansch

Um hochaufgelöste Thermodesorptionsspektren zu bekommen, benötigt man ein differentiell gepumptes Massenspektrometer mit kleiner Zeitkonstanten $\tau = V/S$ (V: abzupumpendes Volumen; S: Saugvermögen). Mit einem UHV-Kreuzstück (Abb.3.3) wurde eine Turbomolekularpumpe (Pfeifer TPU 110 mit 110 l/s Saugvermögen) direkt an das Quadrupol-Massenspektrometer (Riber SQS 17) angeflanscht. Aus dem Volumen V = 1.3 l und dem durch den CF63-Flansch auf ca. 60 l/s verringerten Saugvermögen ergibt sich die Zeitkonstante τ = 0.02 s. Bei allen Thermodesorptions-Experimenten befindet sich die Probe etwa 0.5 mm vor der 3 mm großen Blendenöffnung der Thermodesorptions-Einrichtung, so daß nur die von der Probe desorbierenden Gase analysiert werden.

Abb.3.2b zeigt den für die TDS verwendeten Probenhalter mit eingebauter Probe. An den Probenhalter ist eine etwa 25 cm lange Cu-Litze mit einem UHV-geeignetem Ag-Lot (Castolin 1020 FC) angelötet. Das andere Ende dieser Cu-Litze ist in eine Befestigungsplatte eingelötet, die mit vier Schrauben gegen den Kaltkopf der Kryopumpe gepreßt wird. Gegen den Manipulator ist die Probe durch ein 10 cm langes V2A-Röhrchen (3x0.2 mm) thermisch entkoppelt.

Weil die Cu-Litze alle Bewegungsmöglichkeiten des Manipulators erhalten soll und gleichzeitig als Stromzuführung dient, mußte auf eine (mechanisch aufwendige) thermische Abschirmung verzichtet werden, was die Endtemperatur an der Probe auf 30 K begrenzte. Als Substrat für die Ag-Filme wurde ein mit Diamantspray spiegelnd poliertes Cu-Plättchen (ϕ = 10 mm, Dicke = 1.5 mm) benutzt, in das vor dem Polieren zwei Mo-Drähte (ϕ = 0.2 mm) eingepreßt worden waren. Dieses Substrat wurde einseitig mit Glimmer elektrisch isoliert auf den Probenhalter geschraubt, und anschließend wurde auf die Rückseite ein AuFe/NiCr-Thermoelement (0.1 mm) mit Ag-Leitkleber aufgeklebt. Für das Einkristall-Experiment wurde ein Ag(111)-Einkristall an zwei Mo-Drähte angeschmolzen und genauso wie das Cu-Substrat auf dem Probenhalter befestigt.

Alle Thermospannungen wurden mit einem selbst hergestellten, nicht kalibrierten AuFe/NiCr-Thermoelement und einem Digitalvoltmeter auf 0.01 mV genau gemessen. Der absolute Fehler bei der Temperaturbestimmung wird aus den TDS-Ergebnissen im Kap.4.3 und

aus einigen Testmessungen mit Eiswasser und flüssigem Stickstoff auf ± 5 K geschätzt. Der relative Fehler innerhalb eines Desorptionsspektrums beträgt ca. ± 0.5 K.

Um ein Thermodesorptions-Spektrum aufzunehmen, dreht man den Manipulator, bis der isolierte Kontakt des Probenhalters gegen einen Kontakt in der Nähe der Quadrupol-Abschirmung stößt. Dadurch wird die Probe in der richtigen Desorptionsstellung fixiert und gleichzeitig ein Stromkreis gegen Masse geschlossen, so daß ein festeingesteller, konstanter Heizstrom durch die Probe fließt.

Weil die Kryopumpe nur kurzzeitig zur Verfügung stand, mußte auf eine linear geregelte Heizrate verzichtet werden. Alle Spektren wurden mit einem Zweikanal-x-t-Schreiber aufgenommen. Ein typisches Spektrum zeigt beispielsweise Abb.3.4. Man erkennt, daß die Heizrate im interessierenden Bereich annähernd linear ist. Die aus solchen Spektren abgelesenen Thermospannungen wurden mit einem für die Kennlinie des Thermoelementes programmierten Rechner in die Desorptionstemperatur umgerechnet.

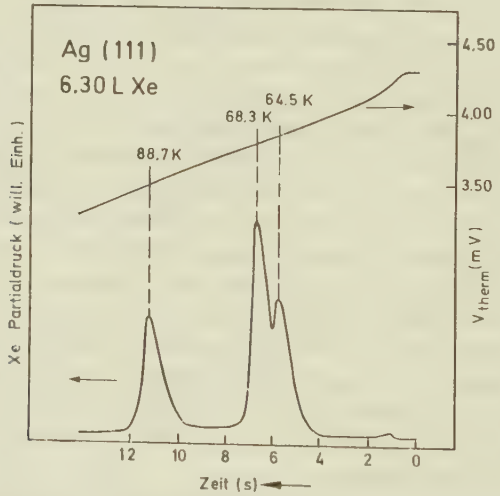


Abb.3.4

Xe-Partialdruck und Thermospannung des AuFe/NiCr-Thermoelementes als Funktion der Zeit

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1 C/Pt-Abdrücke

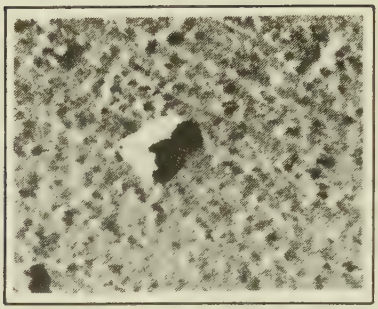
Die in Abb.4.1 gezeigten elektronenmikroskopischen Bilder von C/Pt-Abdrücken wurden wie in Kap.3.2 beschrieben hergestellt. Bild (d) zeigt einen Abdruck einer frisch gespaltenen Glimmerfläche und beweist, daß das Abdruckverfahren an sich keine Strukturen erzeugt. Die drei großen Strukturen sind nicht charakteristisch für den Abdruck, sondern wurden ausgewählt, um die Fokussierung zu erleichtern. Die kleinsten erkennbaren Strukturen (ca. 2 nm) entstehen durch Phasenkontrast in den C/Pt-Filmen /R67 Seite 185/.

Die linke Spalte der Abb.4.1 zeigt Abdrücke von einem polierten Cu-Substrat (a) und von Ag-Filmen, die bei T_S = RT (b) und bei T_S = 110 K (c) hergestellt wurden. (Die große Struktur in (a) und die schwarzen Punkte in (b) sind nicht charakteristisch.) Ein Vergleich der Bilder (a) und (d) zeigt, daß die polierte Kupferoberfläche wesentlich rauher ist als die Glimmerspaltfläche. Man erkennt in (a) "kugelförmige" Strukturen (30 - 50 nm), die in Reihen angeordnet sind. Die Orientierung dürfte durch das Polieren verursacht werden.

Durch die Ag-Bedampfung des Cu-Substrates bei RT wird die Oberfläche glatter (b). Ag-Filme, die bei T_S = 110 K auf Cu oder Glimmer niedergeschlagen wurden (c,e), zeigen im Vergleich zu (b) deutlich gröbere Strukturen (50 - 100 nm) und parallele, strichförmige etwa 10 mal kleinere Strukturen. Der Unterschied zwischen (b) und (c) zeigt, daß die gröberen Strukturen der kalt niedergeschlagenen Filme durch die C/Pt-Schicht auch beim Erwärmen auf RT erhalten bleiben. Wegen der Handhabung der kalten, SERS-aktiven Filme (Aufwärmen auf RT, Ablösen in Salpetersäure und Transport durch die Atmosphäre) ist nicht zu erwarten, daß die C/Pt-Abdrükke sehr feine Unterschiede der Filme in (b) und (c) noch wiedergeben, die im UHV bei tiefen Temperaturen existiert haben können.

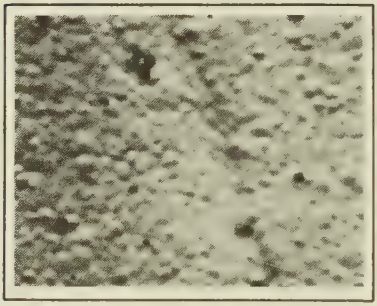
Abb.4.1

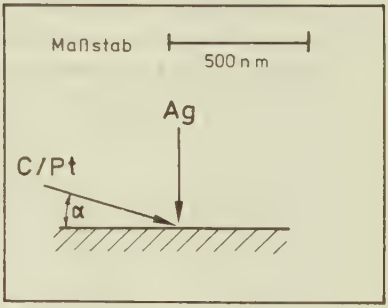
a)



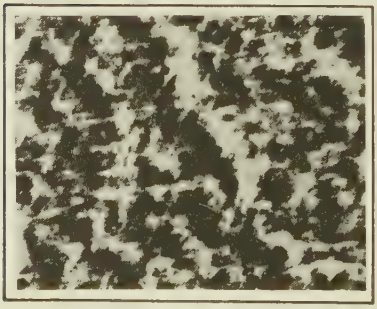
d)

b)





c)



e)

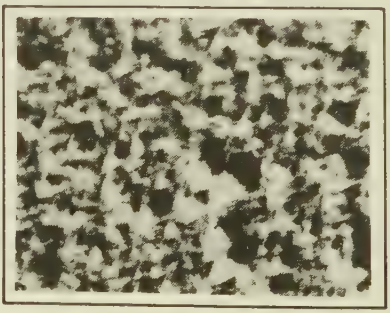


Abb.4.1
Elektronenmikroskopische Bilder von C/Pt-Abdrücken von Cu (a), von Ag-Filmen auf einem Cu-Substrat (b,c), von Glimmer (d) und von einem Ag-Film auf einem Glimmer-Substrat (e) mit folgenden Parametern:

α : C/Pt-Bedampfungswinkel zur Oberfläche
d_A, d_C : Schichtdicke des Silbers bzw. der C/Pt
r_A, r_C : Aufdampfrate des Silbers bzw. der C/Pt
p : maximaler Druck beim Aufdampfen

a) $\alpha = 30°$, T_S = 110 K d_C = 5,5 nm, r_C =0.18 nm/s
b) $\alpha = 30°$, T_S = RT, d_A = 87 nm, r_A = 2 nm/s, d_C = 12,7 nm
p = $2 \cdot 10^{-8}$ Torr
c) $\alpha = 20°$, T_S = 110 K, d_A = 210 nm, r_A = 5 nm/s, d_C = 12.7 nm,
r_C = 0.08 nm/s, p = $2 \cdot 10^{-8}$ Torr
d) wie a) mit Glimmer als Substrat
e) wie c) mit Glimmer als Substrat
Der angegebene Maßstab gilt für alle Bilder.

4.2 Photoemissions-Spektroskopie (PES)

4.2.1 PES an sauberen Silberfilmen

Die Abb.4.2 zeigt HeI-Spektren von Ag-Filmen im Bereich des Ag4d-Bandes. Für einen T_S = RT Film ergibt sich ein Spektrum (a), wie es für polykristallines Silber typisch ist. Durch Abkühlen von RT auf T_M = 30 K werden die d-Band-Strukturen schärfer und verändern ihre relative Intensität (Spektrum b). Das Spektrum (c) eines Ag-Filmes, der bei T_S = 140 K niedergeschlagen wurde, unterscheidet sich durch zusätzliche Emission bei 4.2 eV unterhalb E_F von den Spektren des T_S = RT Filmes. Das 4d-Band (Spektrum d) eines Ag-Filmes, der bei 30 - 50 K hergestellt wurde, zeigt relativ wenig Struktur.

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit eines Ag-Filmes muß die Energie der Sekundärelektronen-Kante gemessen werden (siehe Abb. 4.3a). Die Probe wurde bis zu den angegebenen Temperaturen T_A aufgewärmt und für die Messung wieder auf T_M = 44 K abgekühlt. Die Verschiebung der Kante gibt die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Temperatur T_A an (Abb.4.3b). Das Anwärmen von 44 K nach 220 K bewirkt eine Vergrößerung um $\Delta\phi$= 165 meV. Eine Extrapolation der Geraden auf RT liefert $\Delta\phi$ = 230 meV. Wie diese und ähnliche Messungen zeigen, ändert sich die Austrittsarbeit der kalten Ag-Filmen beim Erwärmen von ca. 30 K auf RT um

$$\Delta\phi = 200 \pm 50 \text{ meV}.$$

Auch die absolute Austrittsarbeit von Ag-Filmen läßt sich aus der Breite des HeI-Spektrums mit einer Genauigkeit von $\pm$ 200 meV bestimmen (siehe Kap.3.3). Für Filme, die bei T_S = RT hergestellt werden, ergibt sich

$$\phi = 4.4 \pm 0.2 \text{ eV}$$

und für T_S = 30 K Ag-Filme

$$\phi = 4.2 \pm 0.2 \text{ eV}.$$

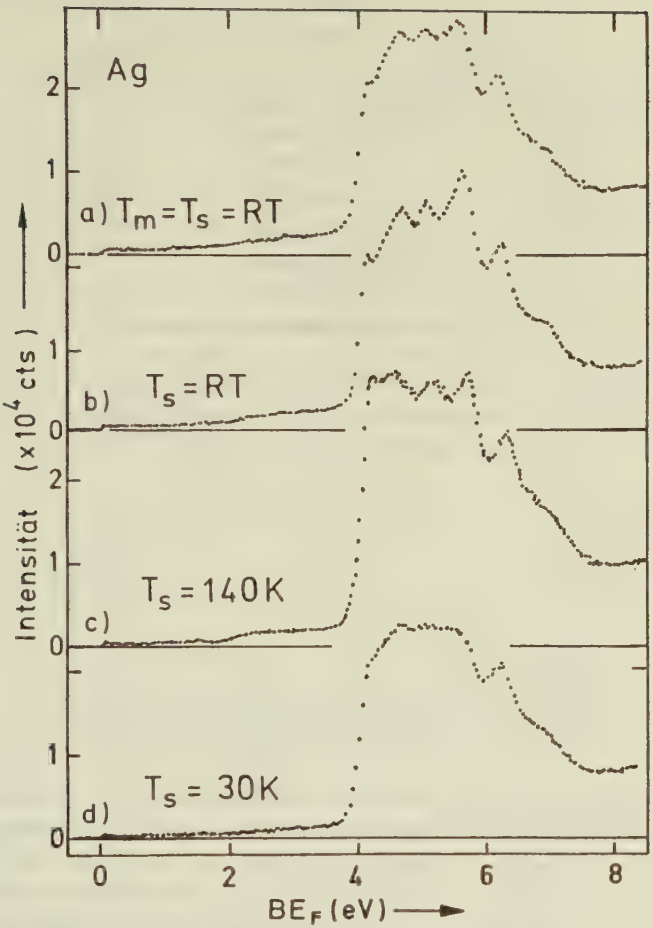


Abb.4.2

HeI-Spektren von Ag-Filmen (d = 200 nm): (a) Der Film wurde bei RT hergestellt und vermessen. Die Spektren (b) und (d) wurden bei T_M = 30 K aufgenommen; T_S ist jeweils angegeben. Für (c) gilt T_M = T_S = 140 K. Die schwache Struktur zwischen 2 und 4 eV wird durch einen HeI-Satelliten bei 23.09 eV Photonenenergie verursacht.

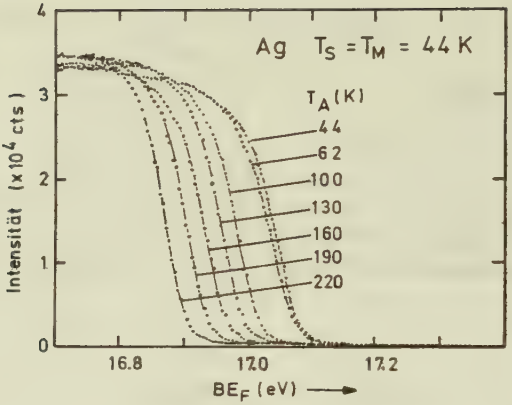


Abb.4.3a

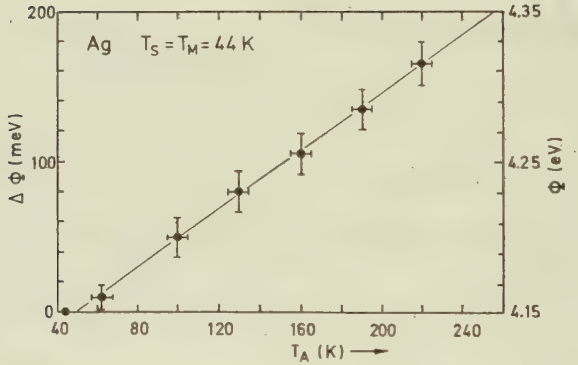


Abb.4.3b

Abb.4.3

a) Kanten der Sekundärelektronen in HeI-Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeit. Der Ag-Film (T_S = 44 K, d = 200 nm) wurde auf die angegebene Temperatur T_A aufgewärmt, etwa 1 min bei T_A gehalten, und nach dem Abkühlen auf T_M = 44 K wurden die Spektren aufgenommen. Zwischen Spektrometer und Probe lag eine Spannung von 8.000 V. Die Energieauflösung des Spektrometers betrug 30 meV.

b) Änderung der Austrittsarbeit des Ag-Filmes aus a) als Funktion der Anlaßtemperatur T_A. Die absolute Austrittsarbeit (rechte Skala) hat einen Fehler von $\pm$ 200 meV. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die linke Skala.

4.2.2 PES von Xe auf Silberfilmen

Durch die Adsorption von Xe auf Metallen läßt sich mit Hilfe der Photoemission aus der Lage der Xe5p-Niveaus die lokale Austrittsarbeit bestimmen (siehe Kap.2.3.5). Dies war die Motivation zur Untersuchung des Systems Xe/Ag-Film.

Abb.4.4 zeigt HeI-Spektren für verschiedene Xe-Begasungen eines Ag-Filmes, der bei RT niedergeschlagen wurde. Die Xe5p-Niveaus sind schon für sehr kleine Begasungen (0.1 L) in den Differenzspektren deutlich sichtbar. Die Bindungsenergien BE_F der 5p-Niveaus sind in Tabelle I zusammengestellt. Man erkennt, daß die BE_F mit der Begasung zu größeren Werten verschoben wird, wobei zwischen 2 und 5 L Xe eine sprunghafte Änderung von 0.6 - 0.7 eV eintritt. Für Xe-Begasungen größer als 10 L wird das Ag4d-Band sehr stark abgeschwächt und die Spektren werden von den Xe5p-Niveaus dominiert.

Das Intensitätsverhältnis I des $5p_{1/2}$- zum $5p_{3/2}$-Niveau wurde aus der Fläche unter den Kurven in Differenzspektren bestimmt und ändert sich mit der Begasung zugunsten des $5p_{1/2}$-Niveaus. Für Xe-Begasungen unter 10 L gilt $I(5p_{3/2}) : I(5p_{1/2}) = 1 : (1.2 \pm 0.2)$ und für die 50 L Dosis $I(5p_{3/2}) : I(5p_{1/2}) = 1 : 2.9$. In der Gasphase ist dieses Verhältnis umgekehrt: $I(5p_{3/2}) : I(5p_{1/2}) = 1.6 : 1$ /TBBB70/. Aufgrund des statistischen Gewichtes der beiden Endzustände würde man für dieses Verhältnis 2 : 1 erwarten.

Abb.4.5 zeigt HeI-Spektren für einen größeren Energiebereich. Die aus diesen Spektren bestimmte Austrittsarbeit ist ebenfalls in Tabelle I eingetragen. Das 50L-Spektrum (Abb.4.5b) ist charakteristisch für festes Xe.

Abb.4.6 zeigt die $Xe3d_{5/2}$-Intensität, -Bindungsenergie und -Halbwertsbreite als Funktion der Xe-Begasung für einen T_S=RT Film. Die Bindungsenergie verschiebt sich um 0.35 eV von 672.03 nach 672.38 eV für eine Begasung zwischen 0.5 und 27 L. Dies ist etwa halb so groß wie die entsprechende Verschiebung des $5p_{1/2}$-Niveaus (8.40 eV - 7.53 eV = 0.87 eV nach Tab. I). Die Halbwertsbreite der $3d_{5/2}$-Linie nimmt mit der Begasung von 2.90 auf 2.25 eV ab.

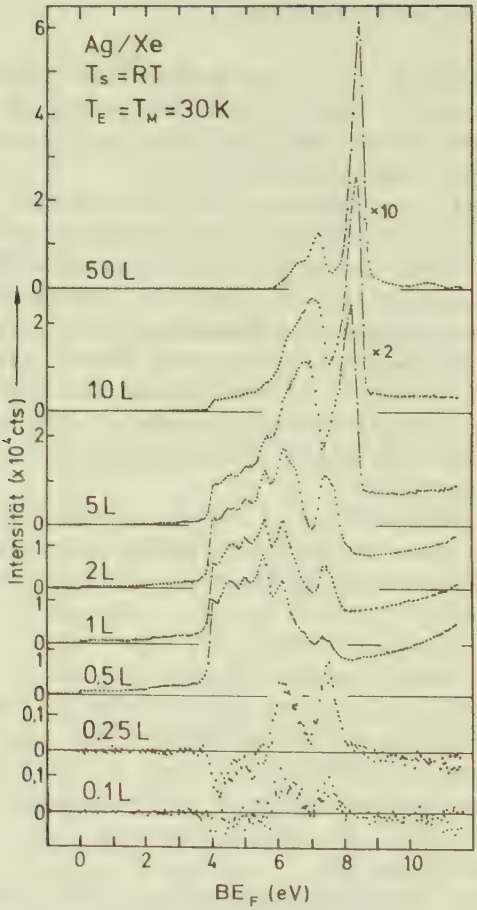


Abb.4.4

HeI-Spektren von Xe auf einem Ag-Film (d = 200 nm), der bei RT hergestellt wurde. Dieser Film wurde bei 30 K mit der angegebenen Dosis begast. Meßtemperatur T_M = 30 K. Die beiden unteren Kurven sind Differenzspektren: (Ag + Xe) - (Ag, sauber). Die beiden oberen Spektren müssen mit den angegebenen Faktoren multipliziert werden, damit sie den selben Maßstab haben wie die anderen. BE_F(5p) ist in Tab. I eingetragen.

Ag/Xe T_S = RT							
E(L)	(eV)	BE_F(eV) $5p_{3/2}$	$5p_{1/2}$	HWB(eV) $5p_{3/2}$	$5p_{1/2}$	E (eV)	$BE_F(5p_{1/2})$ $+\phi$ (eV)
0.00	4.5	-	-	-	-	-	-
0.10	4.5	6.20	7.40	-	-	1.20	11.90
0.25	4.5	6.20	7.50	0.7	0.55	1.30	12.00
0.50	4.4	6.28	7.53	0.83	0.60	1.25	11.93
1.00	4.3	6.38	7.53	0.80	0.58	1.23	11.83
2.00	4.2	6.40	7.58	0.80	0.65	1.18	11.78
5.00	4.1	7.05	8.28	(0.98)	(0.65)	1.23	12.38
10.00	-	7.20	8.40	(1.03)	(0.50)	1.20	-
50.00	3.7	7.23	8.45	-	-	1.22	12.15

Tab. I

XeSp-Bindungsenergie BE_F aus den Spektren in Abb.4.4 für verschiedene Begasungen E zwischen 0.1 und 50 L. Die 5p-Halbwertsbreite HWB wurde aus Differenzspektren bestimmt. Bei den eingeklammerten Werten wurden die Xe-Multilagen nicht abgetrennt. ΔE gibt die Differenz der BE_F des $5p_{1/2}$- und $5p_{3/2}$-Niveaus an. Die Austrittsarbeit ϕ wurde jeweils aus der Breite der HeI-Spektren in Abb.4.5 mit einem Fehler von $\pm$ 0.2 eV bestimmt. ϕ und $BE_F(5p_{1/2})$ sind in Abb.5.2 eingetragen.

Abb.4.5a

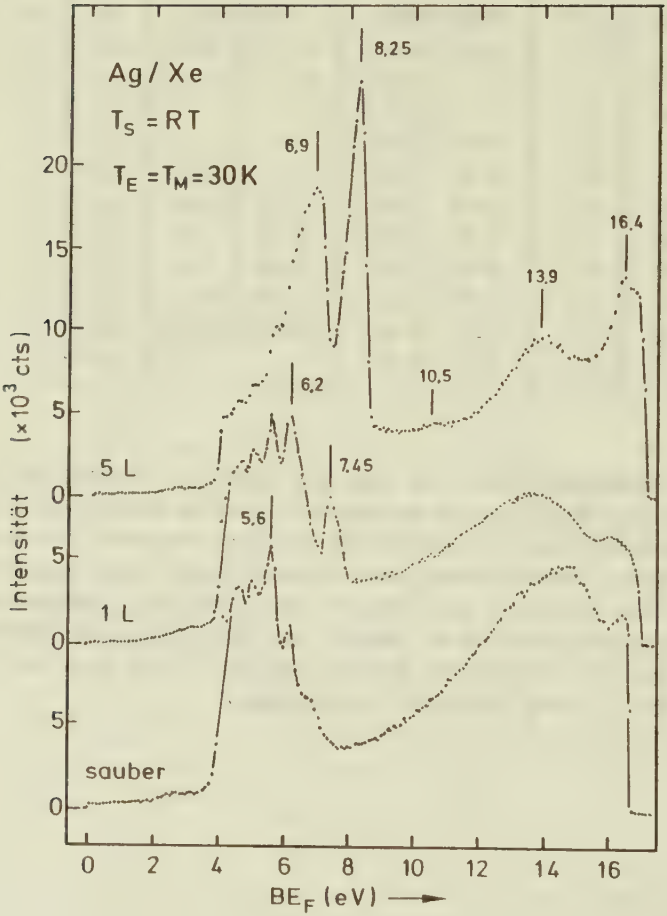

Ag / Xe
T_S = RT
$T_E = T_M$ = 30K
8,25
6,9
16,4
13,9
10,5
6,2
7,45
5,6
5 L
1 L
sauber
Intensität (×10³ cts)
BE$_F$ (eV)

Abb.4.5b

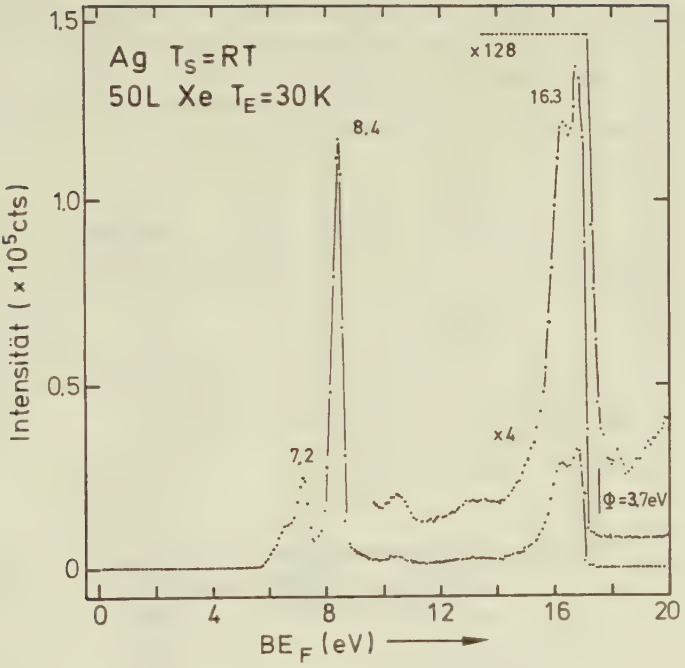


Abb.4.5

a) HeI-Spektren von einem Ag-Film (T_S = RT, d = 200 nm), der bei T_E = 30 K mit 1 L und 5 L Xe begast wurde. T_M = 30 K.

b) HeI-Spektren des Ag-Filmes aus a) nach einer 50 L Xe-Dosis. Die Transmissionsenergie des Analysators mußte von 1.5 auf 1 V im Vgl. zu a) reduziert werden, um die Zählrate zu verkleinern.

Die Probe liegt auf - 5.000 V gegen den Analysator. Die aus den Spektren bestimmte Austrittsarbeit ist in Tab. I enthalten.

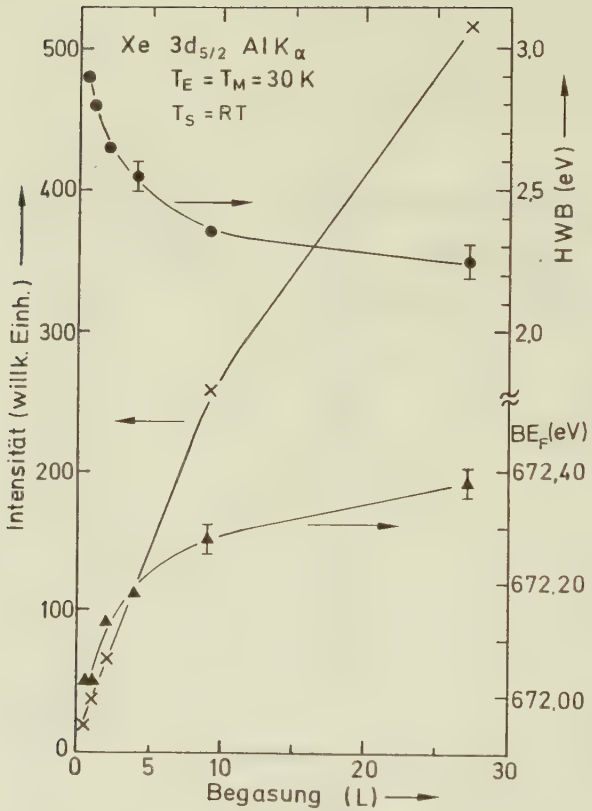


Abb.4.6

$Xe3d_{5/2}$-Intensität (Kreuze), -Bindungsenergie (Dreiecke) und -Halbwertsbreite (Kreise) als Funktion der Begasung bei T_E = 30 K. Zur Anregung wurde Al K -Strahlung benutzt. Der Ag-Film (d = 200 nm) wurde bei T_S = RT niedergeschlagen und in 120 min auf 30 K gekühlt. Die gemessene Halbwertsbreite der $3d_{5/2}$-Linie wurde nicht korrigiert. Die Energieauflösung des Spektrometers beträgt ca. 1 eV. Der absolute Fehler der BE_F-Skala geträgt $\pm$ 0.3 eV. Die eingezeichneten BE_F-Fehlerbalken geben den relativen Fehler innerhalb einer Messung an.

In der Abb.4.7 sind HeI-Differenzspektren für verschiedene Xe-Begasungen im Bereich der Xe5p-Niveaus gezeigt. Der Ag-Film wurde bei T_S = 30 K hergestellt und mit Xe begast (Abb.4.7a Spektren a - d). Dann wurde der Film auf T_A = 130 K aufgewärmt und nach dem Abkühlen auf 30 K wieder begast (Abb.4.7a Spektren e - g). Im Anschluß daran wurde der Film bis RT aufgewärmt und bei $T_M = T_E$ = 30 K erneut mit Xe begast (Abb.4.7b). Die Spektren (a) und (e) in Abb.4.7a zeigen für eine Begasung unter 12 L nicht die charakteristischen Xe5p-Linien, wenn der Film nicht zu höheren Temperaturen als 130 K ausgeheilt wurde.

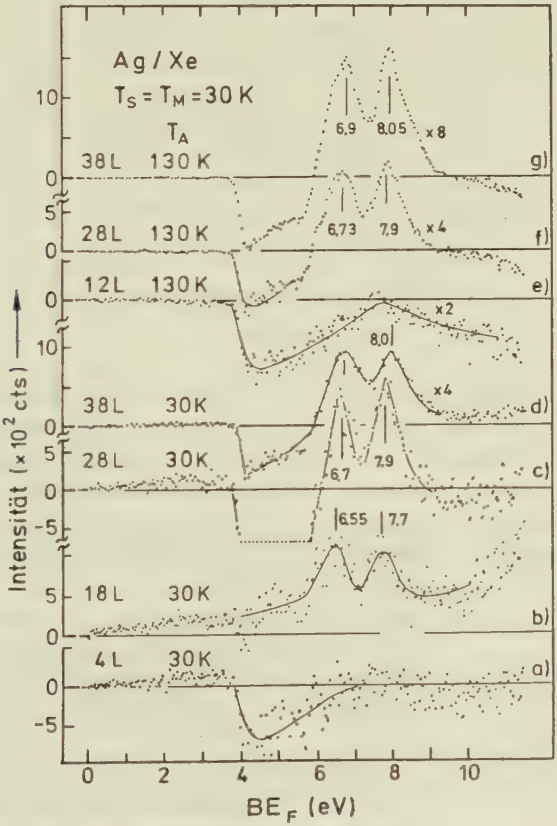


Abb.4.7a

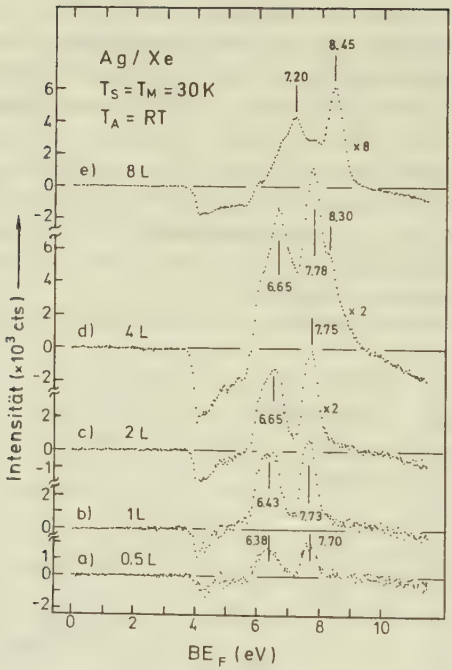


Abb.4.7b

Abb.4.7

HeI-Differenzspektren (Ag + Xe) - (Ag,sauber). Der Ag-Film (d = 200 nm) wurde bei 30 K niedergeschlagen. Alle Spektren wurden nach der Xe-Begasung bei T_E = 30 K bei T_M = 30 K aufgenommen. Einigen Spektren müssen mit den angegeben Faktoren multipliziert werden, damit alle Kurven den gleichen Maßstab haben.

a) Spektren a - d: Der Ag-Film wurde mit 4, 18, 28 und 38 L Xe begast.

Spektren e - f: Nach der 38L-Dosis wurde der Film bis T_A = 130 K aufgewärmt, wobei das Xe desorbierte, 10 min bei 130 K gehalten, wieder auf 30 K gekühlt und erneut mit 12, 28 und 38 L Xe begast.

b) Spektren a - e: Nach der Behandlung in Abb.4.7a wurde der Film auf RT angewärmt, 10 min bei RT gehalten, auf 30 K gekühlt und mit 0.5 - 8 L Xe begast.

Dieses merkwürdige Verhalten ist in Abb.4.8 am Beispiel des $Xe5p_{3/2}$-Niveaus dargestellt. Das $5p_{1/2}$-Niveau verhält sich für die angegebenen Begasungen analog. Die Kreise in Abb.4.8 stellen die Daten aus Abb.4.7 dar. Sie entsprechen dem nicht ausgeheilten Ag-Film bei $T_S=T_E=T_M=30$ K (volle Kreise), beziehungsweise demselben Film nach einem Ausheilen bei T_A = 130 K (halboffene Kreise) oder bei T_A = RT (offene Kreise). Zusätzlich ist das Ergebnis für zwei nicht ausgeheilte Filme dargestellt, die bei T_S = 100 K (Quadrate) und T_S = RT (Kreuze) niedergeschlagen wurden.

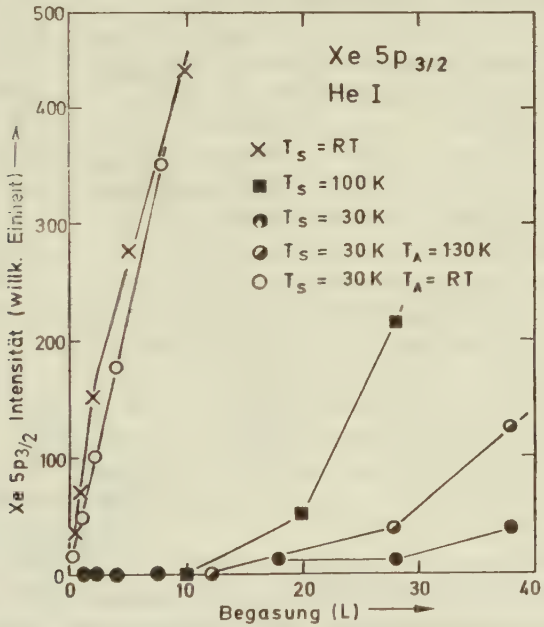


Abb.4.8

$Xe5p_{3/2}$-Intensität als Funktion der Begasung. Die Intensität wurde aus der Fläche unter der $Xe5p_{3/2}$-Linie in HeI-Differenzspektren wie in Abb.4.7 bestimmt. T_E = T_M = 30 K. Die Symbole sind in der Abb. erklärt. Die Filme mit T_S = RT und T_S = 100 K wurden nach der Herstellung in ca. 60 min auf 30 K gekühlt.

Abb.4.9 gibt die Intensität der $Xe3d_{5/2}$-Linie als Funktion der Begasung für drei verschiedene Ag-Oberflächen an. Die Intensität dieser Linie ist auf einem nicht ausgeheilten Ag-Film (T_S =100 K, d = 200 nm, volle Quadrate) auch mit Al K_α -Anregung bedeutend geringer als bei gleicher Begasung auf einem ausgeheilten Film.

Als Endergebnis dieses Abschnittes sollte festgehalten werden, daß Xe auf kalten Ag-Filmen mit PES erst für relativ hohe Begasungen (ca. 10 L) sichtbar ist. Auf Filmen, die bei RT hergestellt oder auf RT erwärmt wurden, ist schon für sehr kleine Begasungen (0.1 L) ein Xe-Signal meßbar.

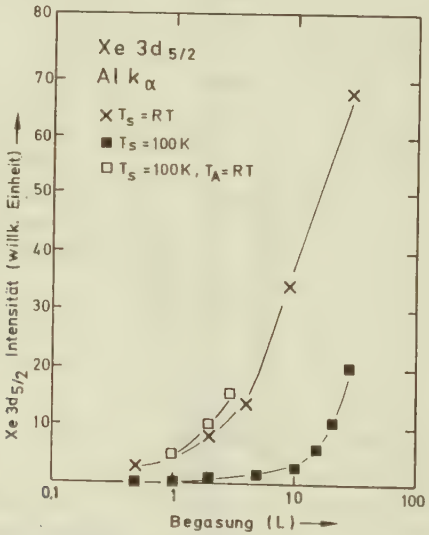


Abb.4.9

$Xe3d_{5/2}$-Intensität als Funktion der Begasung (logarith. Auftragung). Die Intensität wurde aus der Fläche der $3d_{5/2}$-Linie in XPS-Spektren bestimmt. Die beiden Filme (d = 200 nm) wurden bei T_E = 30 K begast und alle Spektren bei T_M = 30 K gemessen.

Kreuze: T_S = RT und in ca. 120 min auf 30 K gekühlt.

volle Quadrate: T_S = 100 K; in 20 min bis 30 K gekühlt

offene Quadrate: T_S = 100 K; nach der 28 L Begasung bis T_A = RT angewärmt und erneut begast.

4.2.3 PES von Sauerstoff auf Silberfilmen

Das Verhalten von O_2 auf Ag-Filmen wurde zur Ergänzung der SERS-Experimente am gleichen System /PPO83/ mit Photoemissions-Spektroskopie untersucht. Die Resultate sind in zwei Veröffentlichungen des Autors zusammengefaßt /EGO83,EOG85/ (siehe Anhang 7.3 und 7.4), so daß in diesem Abschnitt nur die Hauptergebnisse kurz wiedergegeben werden.

Ag-Filme (d = 200 nm), die bei T_S = 120 - 150 K niedergeschlagen werden, haben innerhalb der Austrittstiefe der Photoelektronen etwa 12 % "Defekte" /EGO83/, die sich durch eine zusätzliche Emission bei BE_F = 4.2 eV bemerkbar machen (siehe Abb.4.2 und Abb.1 im Anhang 7.3). Für $T_E \simeq$ 140 K haftet der Sauerstoff nur an diesen Defekten, was zu zusätzlichen Maxima bei 2.2, 3.3 und 8.8 eV in den Photoemissionsspektren führt (siehe Abb.2 und 3 im Anhang 7.3). Die Bindungsenergie BE_F des O1s-Niveaus ist in diesem Fall 529.6 eV (siehe Abb.1 und 3 im Anhang 7.4). Sauerstoff, der auf kalten Ag-Filmen für Temperaturen größer als 50 K haftet und die oben zitierte Bindungsenergie hat, wurde von uns /EGO83,EOG85/ in Anlehnung an das SERS-Ergebnis /PPO83/ als "chemisorbierter molekularer Sauerstoff" interpretiert.

Für Temperaturen unter 40 K physisorbiert O_2 auf Ag-Filmen, unabhängig von deren Herstellungstemperatur T_S /EOG85/. Alle Orbitale sind im Vergleich zum gasförmigen O_2 um 2.2 $\pm$ 0.2 eV verschoben (siehe Abb.4 und 8 im Anhang 7.4). Dies gilt auch für das O1s-Niveau, dessen Bindungsenergie BE_F = 536.7 eV ist (Abb.3 und 8 im Anhang 7.4)

Das oberste besetzte Orbital des physisorbierten Sauerstoffes hat eine Bindungsenergie BE_F = 5.9 eV. HeI-Spektren eines mit 400 L O_2 begasten Filmes zeigen außer den Maxima, die sich eindeutig den Orbitalen des physisorbierten Sauerstoffes zuorden lassen, noch eine Struktur bei 1.1 eV (siehe Abb.5b im Anhang 7.4). Temperaturen von ca. 45 K reichen nicht aus, um O_2 in Multilagen zu kondensieren. Dies gelingt nur durch eine Druckerhöhung auf $2 \cdot 10^{-6}$ Torr (Abb.7 im Anhang 7.4)

Der Hauptunterschied zwischen Ag-Filmen, die bei RT bzw. bei tiefen Temperaturen (< 120 K) hergestellt wurden, ist ihr Verhalten bei der O_2-Adsorption (Abb.2 im Anhang 7.4). Analog den Ergebnissen für Xe (Abb.4.8 und 4.9) benötigt man für kalte Filme eine wesentlich höhere Begasung, bis ein Photoelektronensignal des O_2 mit UPS oder XPS gemessen werden kann.

Abb.4.10 zeigt Sekundärelektronen-Kanten aus HeI-Spektren. Tabelle II enthält die aus diesen Spektren bestimmte Austrittsarbeit und außerdem die Austrittsarbeiten für ein ähnliches Experiment, bei dem der Ag-Film (T_S = 43 K, d = 200 nm) mit 400 L O_2 begast und auf 70 K und 130 K aufgewärmt wurde. Dieser Film wurde dann bei T_E = 130 K erneut mit 400 L O_2 begast und anschließend auf RT erwärmt.

Experiment I	ϕ(eV)	Experiment II	ϕ(eV)
T_S = 40 K, sauber	4.21	T_S = 43 K, sauber	4.20
T_E = 40 K, 300 L O_2	4.72	T_E = 43 K, 400 L O_2	4.80
T_A = 80 K	4.83	T_A = 70 K	4.87
T_A =RT	5.22	T_A = 130 K	4.80
		T_E = 130 K, 400 L O_2	4.70
		T_A =RT	5.23

Tab. II
Austrittsarbeit von 2 Ag-Filmen, die mit O_2 begast und anschließend auf die angegebenen Temperaturen erwärmt wurden. Die Daten für den T_S = 40 K Film stammen aus Abb.4.10; die für den T_S = 43 K Film aus einem analogen Experiment. Der absolute Fehler der Austrittsarbeit beträgt $\pm$ 200 mV; der relative Fehler innerhalb einer Meßreihe $\pm$ 50 mV; die Meßtemperatur T_M = 30 K.

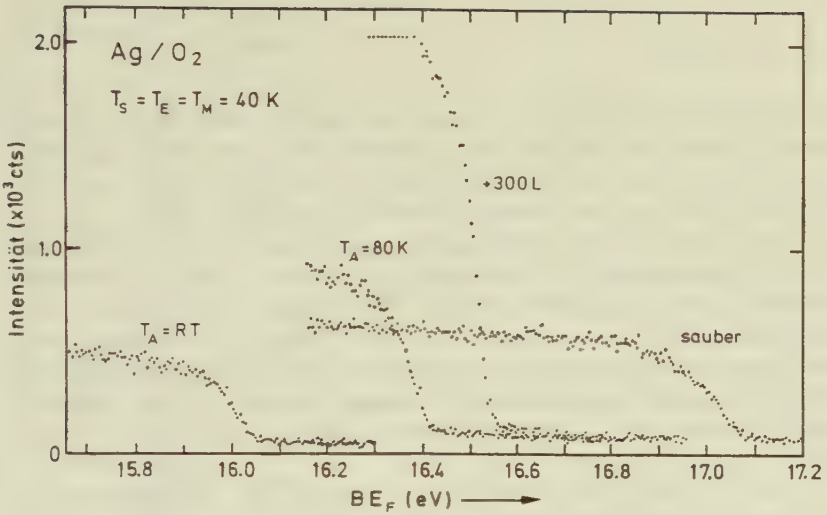


Abb.4.10
Sekundärelektronen-Kanten in HeI-Spektren zur Bestimmung der Austrittsarbeit. Der Ag-Film (d = 200 nm) wurde bei T_S = 40 K niedergeschlagen. Alle Spektren wurden bei T_M = 40 K aufgenommen, wobei eine Spannung von 8.000 V zwischen Probe und Analystor lag. Die Abb. zeigt die Kante des sauberen Filmes, des Filmes nach einer 300 L O_2-Begasung bei T_E = 40 K (+ 300 L) und die Kanten der mit Sauerstoff bedeckten Probe nach einem Aufwärmen bis 80 K und bis RT. Beim Erwärmen auf 80 K (RT) desorbierten 30 L (780 L) Sauerstoff. Tabelle II enthält die aus dieser Abb. bestimmte Austrittsarbeit.

4.3 Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS)

4.3.1 Xenon-TDS

Neben vielen Ag-Filmen wurde auch ein Ag(111)-Einkristall untersucht. Dies erleichtert die Zuordnung der auf den Ag-Filmen gefundenen Desorptionsmaxima. Die (111)-Fläche wurde deshalb gewählt, weil sie die atomar glatteste Oberfläche ist.

Der Kristall wurde im UHV durch dreimaliges Heizen (25 min bei 920 K) und Sputtern mit Argon bei RT präpariert. Da die Kryopumpe anstelle der LEED-Optik an den Rezipienten angeflanscht war, mußte darauf vertraut werden, daß diese übliche Reinigungsprozedur einen sauberen und gut ausgeheilten Einkristall lieferte. Die Tatsache, daß für kleine Xe-Bedeckungen nur ein Desorptionsmaximum gefunden wurde (Abb.4.11a) deutet darauf hin, daß der Kristall in Ordnung war.

Abb.4.12a zeigt Thermodesorptionsspektren für höhere Begasungen. Mit größer werdenden Xe-Begasung wächst zunächst eine Linie bei ca. 88 K (Abb.4.11a). Für Begasungen größer als 2.2 L erscheint eine neue Linie bei 68 K und mit zunehmender Begasung eine weitere Linie bei 64.5 K (Abb.4.12a). Die naheliegende Erklärung hierfür ist die Desorption von Xe aus der ersten, zweiten und dritten Monolage. Die desorbierte Xe-Menge hängt linear von der Begasung ab (Abb.4.11b und 4.12b).

Der Kristall wurde anschließend 20 min lang bei ca. 110 K mit Xe gesputtert, um "Defekte" zu erzeugen, und im folgenden immer auf einer Temperatur $T_A < 110$ K gehalten. Abb.4.13 zeigt Spektren des ausgeheilten und gesputterten Kristalls. Man erkennt, daß die Temperatur T_p, bei der die Desorptionsrate maximal ist, für den ausgeheilten Kristall für kleine Begasungen 5 - 10 K niedriger ist als für den gesputterten Kristall. Auch die Halbwertsbreite der Linien ist für den gestörten Kristall geringfügig breiter.

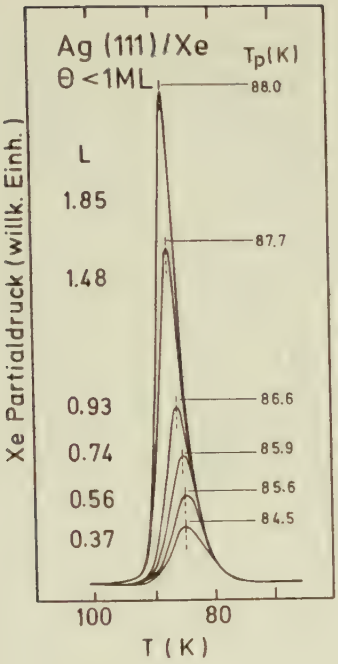


Abb.4.11a

Abb.4.11
a)
TDS von Xe auf Ag(111) für Submonolagen-Bedeckungen; T_E = 30 K. Die Xe-Dosis ist als Parameter angegeben. Die Heizrate beträgt 4 K/s.

b)
Menge des desorbierten Xe, bestimmt aus der Fläche F unter den Kurven in a

Abb.4.11b

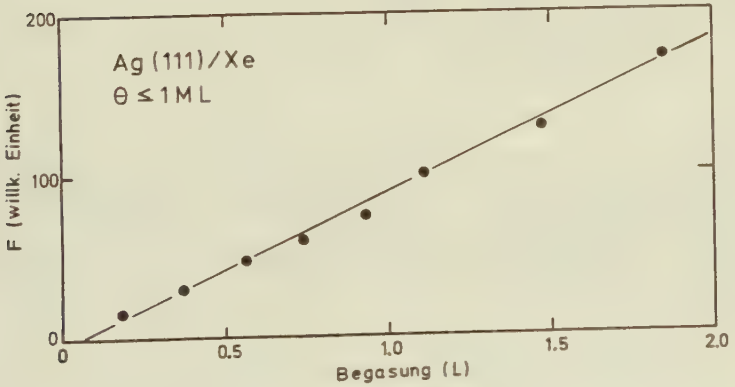


Abb.4.12a

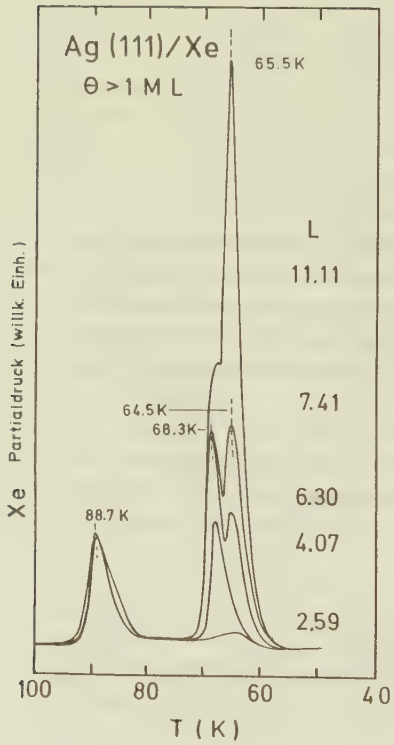


Abb.4.12b

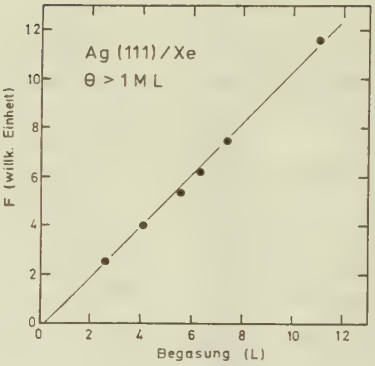


Abb.4.12

a) TDS von Xe auf Ag(111) für Bedeckungen größer als 1 Monolage; T_E = 30 K. Die Xe-Dosis ist als Parameter angegeben. Die Heizrate beträgt 4 K/s.

b) Menge des desorbierten Xe, bestimmt aus der Fläche F unter den Kurven in a)

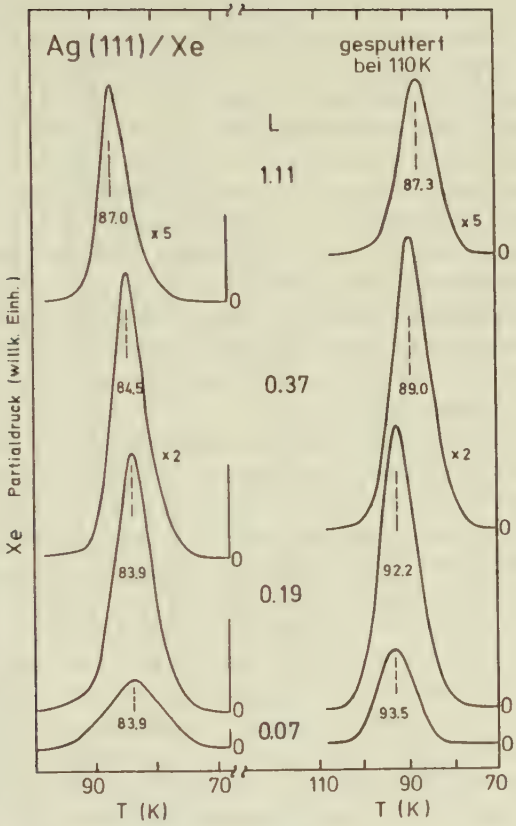


Abb.4.13
TDS von Xe auf Ag(111) (linke Spalte) und auf einem gesputterten Ag(111)-Kristall (rechte Spalte) für verschiedene Xe-Begasungen bei T_E = 30 K. Der Kristall wurde 20 min lang bei 110 K mit Xe gesputtert (1.5 kV und $6 \cdot 10^{-5}$ Torr Xe). Die Heizrate beträgt 4 K/s für die linke Spalte und ca. 6 K/s für die rechte. Deshalb hat die Temperaturskala jeweils einen anderen Maßstab. Einige Spektren müssen mit den angegebenen Faktoren multipliziert werden, damit der Maßstab für alle Spektren gleich ist.

Xe-Desorptionsspektren als Funktion der Begasung für einen T_S=RT Film sind in Abb.4.14a wiedergegeben. Die Desorptionsmaxima sind den bei dem Ag(111)-Kristall gefundenen Strukturen sehr ähnlich, nur sind sie ca. 3 K zu höheren Temperaturen T_p verschoben. Aus einem Vergleich der Flächen für die 3.7 L Xe-Begasung (Abb.4.14a) läßt sich errechnen, daß man für eine Xe-Bedeckung von einer Monolage eine Begasung von 2.3 L braucht. Die desorbierte Xe-Menge hängt linear von der Begasung ab (Abb.4.14b).

Die Abb.4.15 und 4.16 zeigen TDS-Ergebnisse für Ag-Filme, die bei ca. RT hergestellt oder auf RT erwärmt wurden. Die Spektren unterscheiden sich von den Ergebnissen in Abb.4.14a. Für eine sehr kleine Xe-Begasung (0.037 L; siehe Abb.4.15) tritt nicht das Monolagen-Desorptionsmaximum (ca. 86 K) auf, sondern eine Linie bei 100 K, d.h. das Xe ist stärker an die Oberfläche gebunden, z.B. an Oberflächendefekte.

Zusätzlich zu den Linien der zweiten und dritten Lage, bei 68 und 63 K, tritt noch eine Struktur bei 73.5 - 77 K auf. Wenn man das 1.1 L Spektrum in Abb.4.15 mit dem in Abb.4.16 (linke Spalte) vergleicht, sieht man, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Linien umgekehrt ist. Die absoluten Temperaturen stimmen innerhalb des Meßfehlers überein (vgl. Kap.3.4).

Auch für den Ag-Film in Abb.4.16 (linke Spalte) tritt eine zusätzliche Struktur bei ca. 79 K auf. Diese Abb. zeigt, daß ein Film, der bei T_S = RT hergestellt wurde, sich von einem T_S = 40 K Film, der bis RT aufgewärmt wurde, unterscheidet. Für kleinere Begasungen zeigt der T_S = 40 K Film nur eine Desorptionslinie und für die 37 L Begasung ist das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bei 94 und 72 K etwa 15. Dieses Verhältnis ist für den T_S = RT Film ca. 250, d.h. dieser Film hat eine kleinere Oberfläche als der andere.

Abb.4.14a

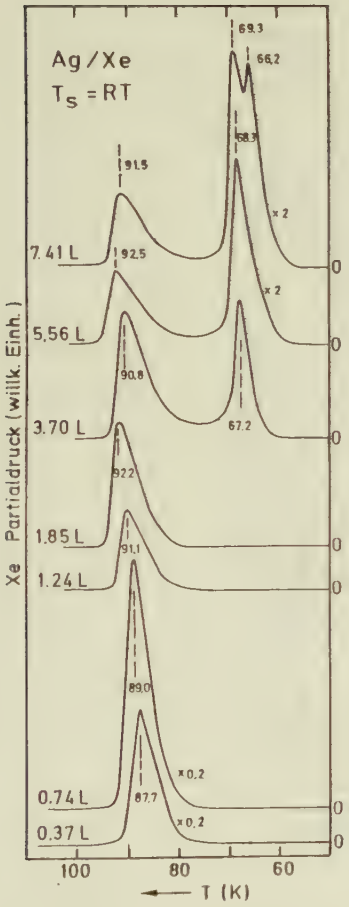


Abb.4.14b

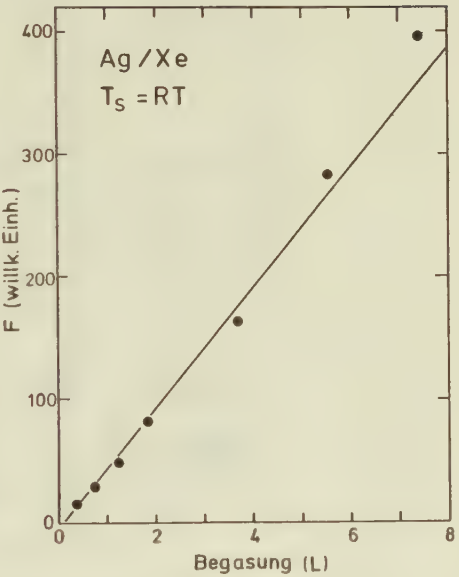


Abb.4.14

a) TDS von Xe auf einem Ag-Film (T_S = RT, d =200 nm) für verschiedene Begasungen bei T_E = 30 K. Der Film wurde 3 min bei RT gehalten und in ca. 15 min auf 30 K gekühlt. Die Heizrate beträgt 3.5 - 4 K/s.

b) Menge des desorbierten Xe, bestimmt aus der Fläche F unter den Kurven in a)

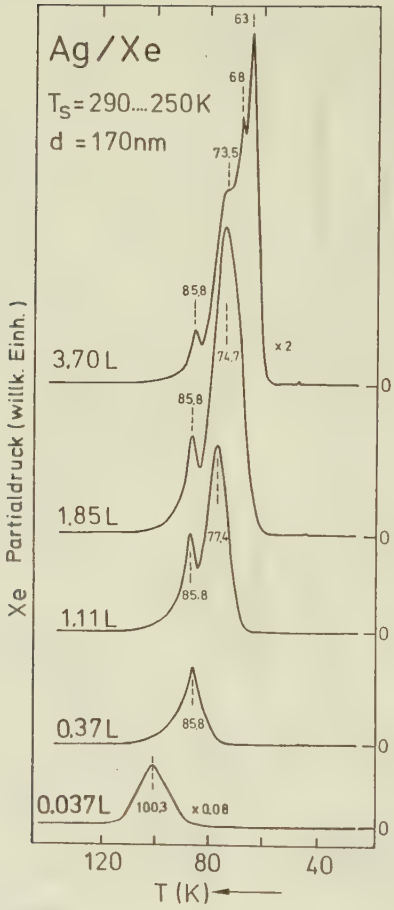


Abb.4.15

TDS von Xe auf einem Ag-Film (T_S = 290 - 250 K, T_A = 360 K, d = 170 nm mit 1 nm/s aufgedampft) fur verschiedene Begasungen bei T_E = 38 K. Nach dem kurzen Erwärmen bis 360 K wurde die Probe in 9 min auf 38 K gekühlt. Die Heizrate beträgt ca. 3 K/s.

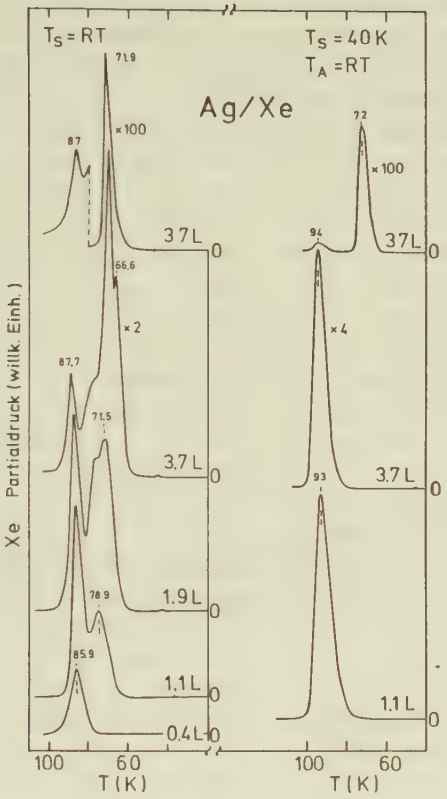


Abb.4.16a

TDS von Xe auf 2 Ag-Filmen für die angegebenen Begasungen bei T_E = 38 K. Die Heizrate beträgt 3 K/s.
linke Spalte: Ag-Film mit T_S = RT, d = 150 nm mit 1 nm/s aufgedampft
rechte Spalte: Ag-Film mit T_S = 40 K, d = 65 nm mit 0.4 nm/s aufgedampft, T_A = RT und eine Minute bei RT gehalten.

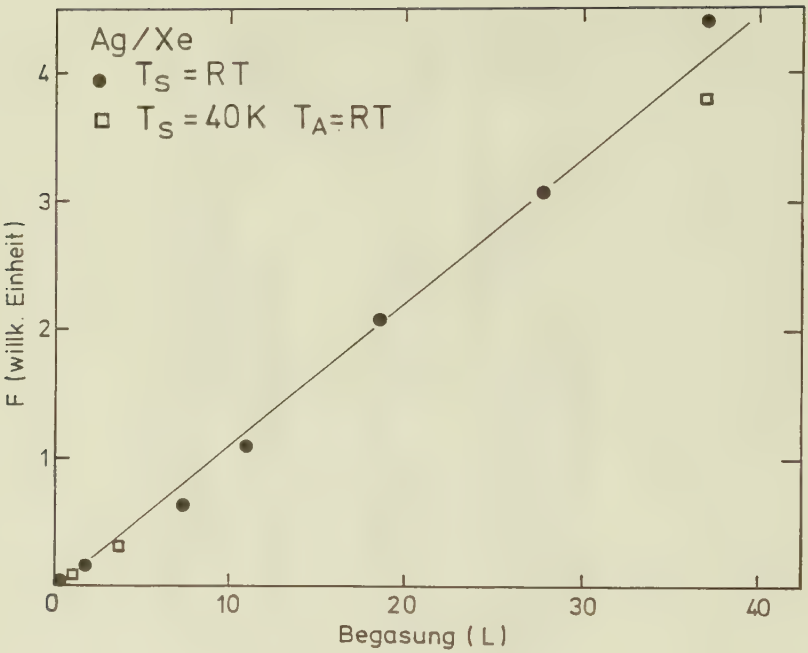


Abb.4.16b

Menge des desorbierten Xe, bestimmt aus der Fläche F unter den Kurven in Abb.4.16a

Für kalte Ag-Filme (Abb.4.17 und 4.18) ergibt sich eine deutlich andere Lage von T_P und auch eine völlig andere Begasungsabhängigkeit. Alle Strukturen sind wesentlich breiter. Die Verschiebung von T_P von 88 K auf 122 K für einen kalten Film zeigt, daß auf diesem Film Adsorptionsplätze mit einer größeren Bindungsenergie existieren, die es auf ausgeheilten Filmen nicht gibt. Die Tatsache, daß eine wesentlich höhere Begasung notwendig ist, bis die Multilagen-Desorptionslinien erscheinen, und die Verschiebung von T_P lassen sich durch die Porosität der kalten Filme erklären (siehe Kap.5.3).

Die Spektren in Abb.4.14a und 4.17 sind unter identischen Bedingungen aufgenommen worden. Abb.4.17 zeigt, daß etwa 18 L Xe benötigt werden, um die Poren eines teilweise ausgeheilten Filmes (T_A = 190 K) zu füllen. Daraus ergibt sich ein Rauhigkeitsfaktor von 8 (=18.5/2.3). Das Maximum der Xe-Desorptionsrate dieses Filmes lag vor dem Ausheilen auf T_A = 190 K bei T_P = 150 K für eine 0.37 L Xe-Begasung.

Abb.4.18 zeigt ein ähnliches Experiment wie Abb.4.17. Die Herstellungs- und Ausheiltemperaturen sind hier niedriger. Die angegebene Xe-Begasung ist wegen einer anderen experimentellen Anordnung nicht direkt mit den anderen TDS-Experimenten vergleichbar. Für eine Monolagenbedeckung eines T_S=RT Filmes in der Anordnung von Abb.4.18 wird eine Xe-Begasung von 13 L benötigt. Daraus ergibt sich ein Rauhigkeitsfaktor für diesen Ag-Film (T_S = 53 K , T_A = 132 K) von 14 (= 185/13).

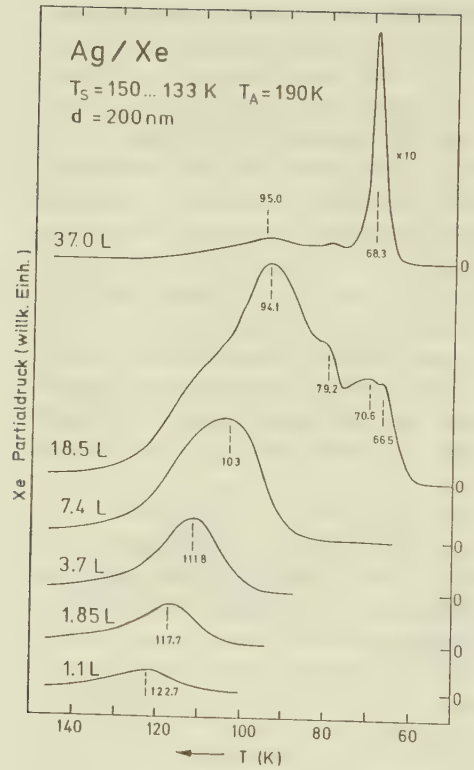


Abb.4.17
TDS von Xe auf einem Ag-Film (d = 200 nm) für die angegebenen Begasungen bei T_E = 35 K. Die Heizrate beträgt 3.5 - 4.5 K/s.

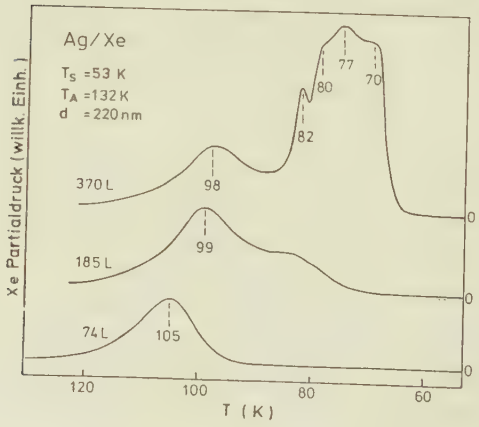


Abb.4.18
TDS von Xe auf einem Ag-Film (d = 220 nm) für die angegebenen Begasungen bei T_E = 48 K. Die Heizrate beträgt 1.5 K/s.

Abb.4.19a zeigt, wie sich das Desorptionsmaximum mit größer werdender Temperatur T_A zu kleineren Temperaturen T_p verschiebt. Der Zusammenhang ist linear (Abb.4.19b). Die Abhängigkeit von T_p von der Ag-Schichtdicke ist in Abb.4.20 dargestellt. Die Filme mit einer nominalen Schichtdicke von 5 - 30 nm wurden mit konstanter Aufdampfrate hergestellt, indem die Aufdampfzeit entsprechend variiert wurde. Die Aufdampfrate betrug 0.3 - 0.5 nm/s. Sie konnte nicht direkt in der TDS-Apparatur gemessen werden.

Als Ergebnis aller Xe-Thermodesorptions-Experimente ergeben sich die in Tabelle III zusammengestellten Temperaturen T_p maximaler Desorptionsrate für die verschiedenen Adsorptionsplätze.

Adsoptions-platz	Poren	Oberflächen-defekte	1.ML	?	2.ML	3.ML
T_p(K)	150 - 120	100 - 90	88	79	68	65

Tab. III
Temperatur T_p maximaler Xe-Desorption von Ag-Filmen und Ag(111)-Einkristallen (ML: Monolage)

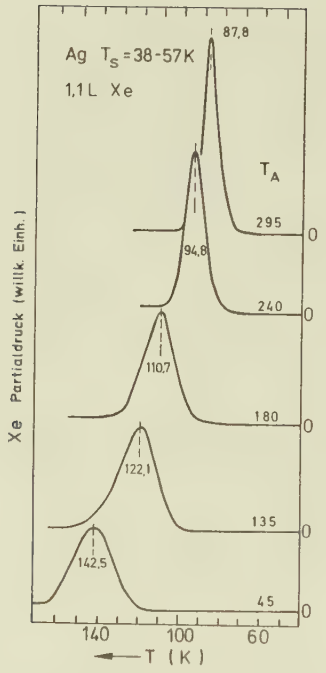


Abb.4.19a

Abb.4.19

a) TDS von 1.1 L Xe (T_E = 38 K) auf Ag-Filmen mit T_A als Parameter. Der Film wurde jeweils 1 min bei T_A gehalten. Die Heizrate beträgt ca. 2 K/s.
unterstes Spektrum: Ag-Film mit T_S = 38 K und d = 300 nm
alle anderen Spektren: Ag-Film mit T_S = 57 K und d = 120 nm

b) Temperatur maximaler Desorptionsrate T_P (volle Kreise) und Halbwertsbeite (offene Kreise) als Funktion von T_A aus a).

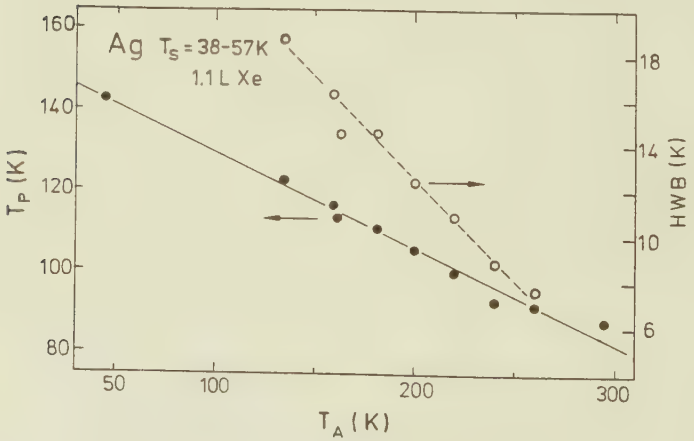


Abb.4.19b

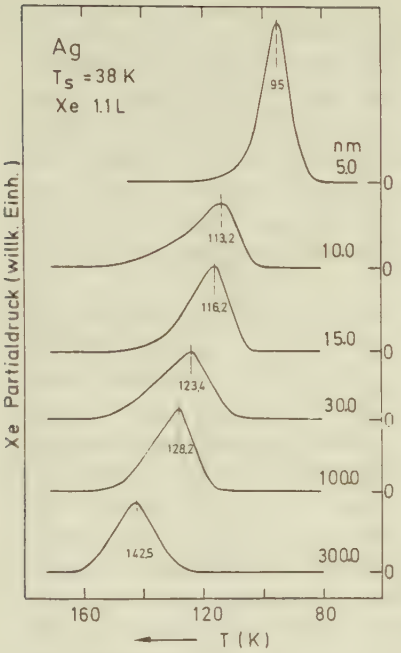


Abb.4.20a

Xe-TDS in Abhängigkeit von der Ag-Schichtdicke. Für dieses Experiment wurden 6 Ag-Filme (T_S = 38 K) mit unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt und bei T_E = 38 K mit 1.1 L Xe begast. Die Aufdampfrate betrug 0.3 - 0.5 nm/s für Ag-Filme bis 30 nm Dicke, sonst ca. 0.8 nm/s. Die Heizrate für die Xe-Desorption ist 2.5 K/s.

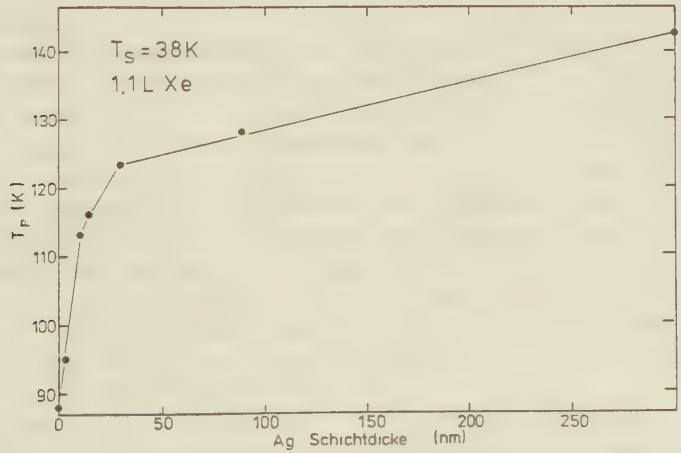


Abb.4.20b Temperatur T_P als Funktion der Ag-Schichtdicke aus a)

4.3.2 Sauerstoff-TDS

Dieser Abschnitt enthält die Ergebnisse der O_2-Desorption. Abb.4.21 zeigt die O_2-Desorption von einem Ag(111)-Einkristall. Das Maximum bei T_P = 43 - 44 K bzw. bei T_P = 36.4 K wird der Desorption der ersten Monolage bzw. der Desorption von Multilagen zugeordnet. Als Funktion der O_2-Begasung steigt die Menge des desorbierten Sauerstoffes stärker als linear an (Abb.4.21b). Dies dürfte daran liegen, daß bei den größeren Begasungen ein höherer O_2-Druck eingestellt worden ist als bei den kleineren und daß die Temperatur T_E nicht tief genug war.

In Abb.4.22 ist die Desorption von einem T_S=RT Film für verschiedene Begasungen dargestellt. Die Spektren entsprechen den Ag(111)-Spektren (vgl. Abb.4.21a). Für eine 0.2 L Begasung liegt das Maximum bei T_P = 49 K. Abb.4.23 (linke Spalte) zeigt Desorptionsspektren von 4 verschiedenen, jeweils frisch hergestellten Ag-Filmen (T_S = 40 K). Für Begasungen kleiner als 3 L desorbiert kein Sauerstoff. Nachdem die 4 Filme mit 1 L, 3 L, 10 L oder 100 L O_2 begast worden waren, wurden sie auf T_A = 770 K aufgewärmt und bei T_E = 33 K erneut mit derselben Dosis begast (Abb.4.23 rechte Spalte). Jetzt ist auch für die 1 L Begasung bei T_P = 46.9 K ein Desorptionsmaximum zu erkennen, das im Vergleich zu dem Maximum für einen T_S=RT Film (Abb.4.22) um 3.5 K verschoben und deutlich breiter ist.

Die Menge desorbierten Sauerstoffes von einem "kompakten" Film (T_S = RT), von einem "porösen" Film (T_S = 40 K) und von einem "ausgeheilten" Film (T_S = 40 K, T_A = 770 K) ist in Abb.4.24 als Funktion der Begasung aufgetragen. Abb.4.25 zeigt, wie sich T_P als Funktion von T_A von 61.6 zu 53.5 K verschiebt. In Tabelle IV sind die beobachteten Temperaturen T_P entsprechenden Adsorptionsplätzen zugeordnet. Der Unterschied zwischen der Desorption aus Poren und der Desorption der ersten Monolage von einem kompakten Film ist für O_2 mit ca. 15 K bedeutend kleiner als für Xe, wo diese Differenz ca. 50 K beträgt (siehe Tab. III).

Abb.4.21a

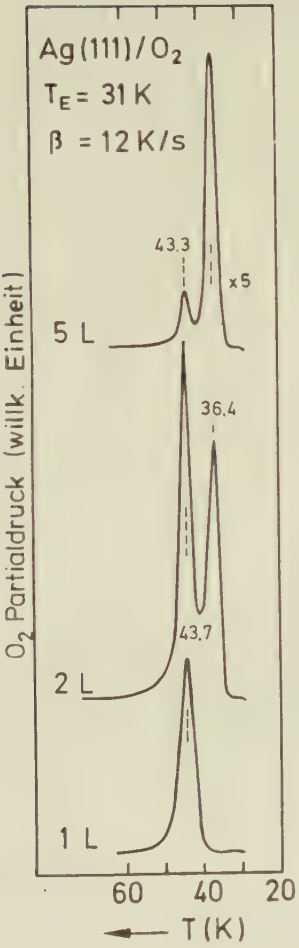


Abb.4.21b

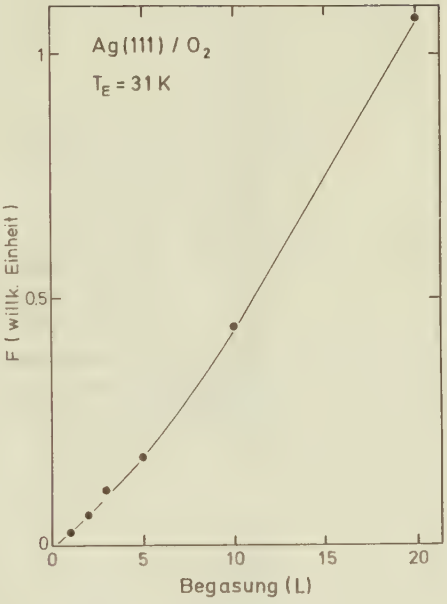


Abb.4.21

a) TDS von O_2 auf Ag(111) für Begasungen von 1 L, 2 L und 5 L bei T_E = 31 K. Die Heizrate beträgt 12 K/s.

b) Menge des desorbierten Sauerstoffs F als Funktion der Begasung bei T_E = 31 K. Die Begasung von 1 - 20 L erfolgte mit jeweils anderen Drücken zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $4 \cdot 10^{-7}$ Torr.

Adsorptions-platz	Poren	Oberflächen-defekte	1. Mono-lage	Multilagen
T_p(K)	60 - 70	49 - 55	42.5 - 44.5	36.5 - 40

Tab. IV
Temperaturen T_p maximaler O_2-Desorptionsrate von Ag-Filmen und Ag(111)-Einkristallen

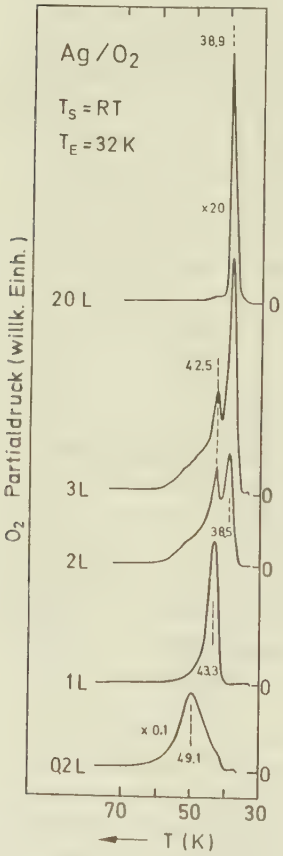


Abb.4.22
TDS von O_2 auf einem T_S=RT Ag-Film (d = 200 nm) für verschiedene Begasungen bei T_E = 32 K. Die Spektren wurden nacheinander für größer werdende Begasungen gemessen. Bevor das erste hier gezeigte Spektrum (0.2 L) aufgenommen wurde, ist der Film bereits mit 4 L O_2 begast worden. Die Heizrate für alle Spektren beträgt 5 K/s.

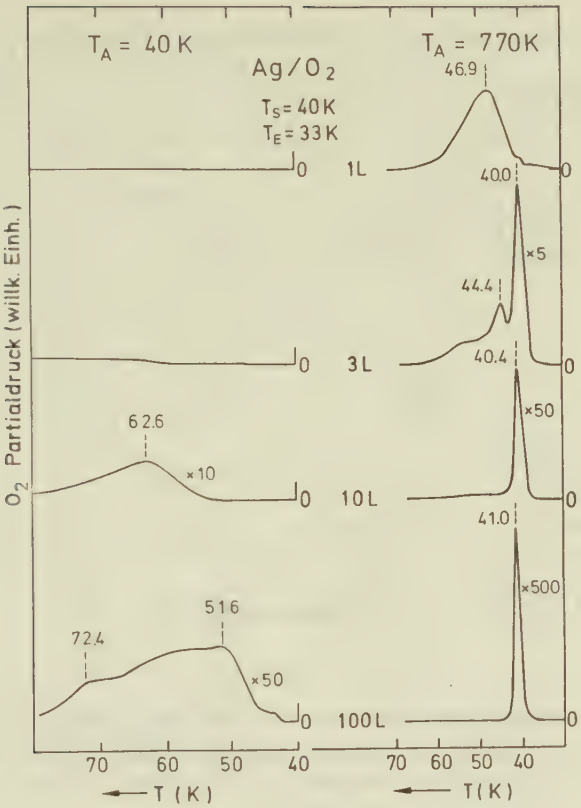


Abb.4.23
TDS von O_2 auf 4 jeweils neuen Ag-Filmen (T_S = 40 K, d = 200 nm) für eine 1, 3, 10 und 100 L O_2-Dosis bei T_E = 33 K vor dem Ausheilen (linke Spalte) und nach einem Erwärmen des Filmes bis 770 K (rechte Spalte). Die Heizrate beträgt 4 - 6 K/s. Wenn die Spektren mit den angegebenen Faktoren multipliziert werden, haben alle den gleichen Maßstab in willkürlichen Einheiten.

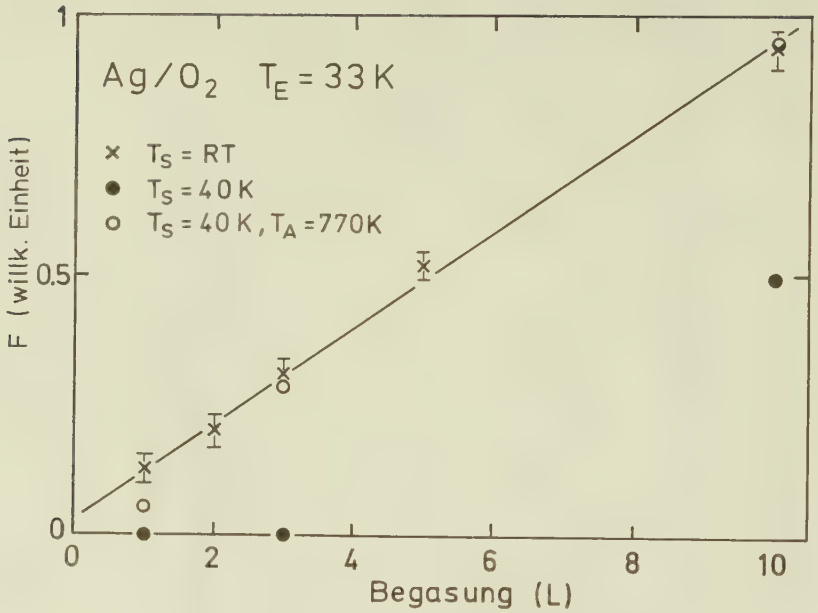


Abb.4.24

Menge des desorbierten Sauerstoffes F von einem "kompakten" Film (T_S = RT) für 5 verschiedene Begasungen (Kreuze) und für drei andere T_S=40K Filme, begast mit 1 L, 3 L und 10 L O_2 vor dem Ausheilen (volle Kreise) und nach einem Erwärmen bis T_A = 770 K (offene Kreise). Bei allen Begasungen in dieser Abb. war der Druck $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. Die Daten stammen aus den Abb.4.22 und 4.23.

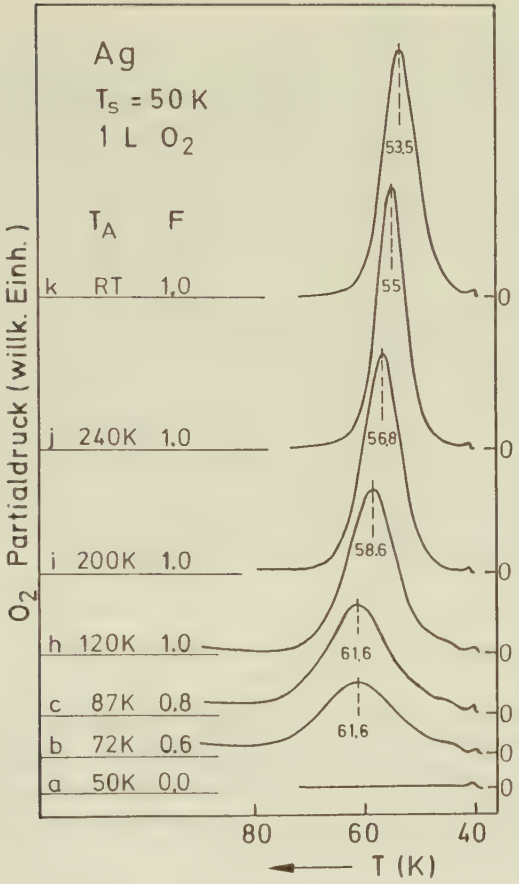


Abb.4.25

TDS von 1 L O_2 auf einem "porösen" Ag-Film (T_S = 50 K, d = 200 nm) für Ausheiltemperaturen T_A zwischen 50 K und RT. Die O_2-Begasung erfolgte bei T_E = 38 K; die Heizrate beträgt 1.3 K/s. Spektrum a) zeigt keine O_2-Desorption für die erste 1 L Begasung. Für die Spektren b) - k) ist jeweils die höchste Temperatur T_A angegeben, die bei der vorhergehenden Desorption erreicht wurde. (Die Spektren d) - g) sind nicht gezeigt.) F gibt die Fläche unter den Kurven in willkürlichen Einheiten an.

5. Diskussion der Meßergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Kap.4 diskutiert. Es ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung, Unterschiede in der geometrischen und elektronischen Struktur von Ag-Filmen herauszufinden, die bei RT oder bei tiefen Temperaturen hergestellt wurden. Da wir den nicht-klassischen Anteil der SERS-Verstärkung verstehen wollen, sind Unterschiede im atomaren Maßstab besonders wichtig.

Es ist nicht zu erwarten, daß sich solche Unterschiede unter den gegebenen experimentellen Bedingungen mit C/Pt-Abdrücken (Abb.4.1) wiedergeben lassen. Aus den TDS- und PES-Ergebnissen (Kap.5.2 - 5.4) folgt, daß kalt niedergeschlagene Filme im Vergleich zu T_S=RT Filmen eine ca. 20 mal größere Oberfläche haben und porös sind. Diese Folgerung wird durch einen Vergleich der Abb.4.1b und 4.1c unterstützt, auch wenn aus der Abb.4.1 keine Aussagen über atomare Rauhigkeiten gemacht werden können. Diese Bilder werden deshalb nicht weiter ausgewertet.

5.1 PES an Silberfilmen

Die HeI-Spektren in Abb.4.2 zeigen keine dramatischen Unterschiede. Für den T_S=RT Film ergibt sich ein Spektrum, wie es für polykristallines Silber typisch ist /BGKH77/. Die scharfen Strukturen werden durch optische Übergänge mit k-Erhaltung verursacht. Diese k-Erhaltung ist eine direkte Folge der Symmetrie des Kristalles, d.h. wenn die Symmetrie gestört ist, führt dies zu weniger ausgeprägten Strukturen. Spektrum d in Abb.4.2 ist deutlich unstrukturierter als die anderen. Dies ist typisch für Filme, die bei T_S = 30 - 50 K hergestellt wurden. Solche Filme unterscheiden sich also in ihrer geometrischen (siehe Kap.5.3) und elektronischen Struktur von Filmen, die bei ca. 120 K oder bei RT hergestellt wurden.

Filme mit T_S = 120 - 150 K unterscheiden sich von T_S=RT Filmen durch stärkere Emission bei BE_F = 4.2 eV. Diese zusätzliche Emission ist bei T_S=30K Filmen nicht so deutlich. Die zusätzliche

Intensität bei 4.2 eV wurde von uns /EGO83/ in Anlehnung an eine Arbeit von Koch und Mitarbeitern /K-O82/ als Emission aus lokalisierten Ag4d-Zuständen an Defekten interpretiert (Anhang 7.3). Auch Heimann et al. /HNR77/ finden für nur 0.3 - 1.1 nm dünne Ag-Filme (T_S = RT) auf Cu(111) eine zusätzliche Emission bei 4 - 4.5 eV, die sie der lokalen Zustandsdichte dieser Filme zuordnen, die sich von der Zustandsdichte für dickere Filme (2.2 - 4.8 nm) und der von Ag(111) unterscheidet.

Wenn man die zusätzliche Emission bei 4.2 eV quasiatomaren Ag4d-Zustanden zuordnet, erwartet man, daß die zugehörigen quasiatomaren 5s-Zustände an der Fermi-Kante liegen, (1) weil das 5s-Niveau nur halb besetzt ist und (2) weil für gasförmiges Ag eine Differenz des Ionisationspotentials von 4.86 eV für das 5s- und 4d-Niveau gefunden wurde (^1S- und $^3D_3$-Endzustand) /DFMT79/.

In gasförmigem Ag ist die Intensität des 5s-Niveaus im HeI-Spektrum ca. 5 % von der Intensität der 4d-Niveaus /DFMT79/. Dies ist für das in den vorliegenden Experimenten vorhandene Signal-Rausch-Verhältnis zu wenig, um nachgewiesen zu werden. Weil das 5s/4d-Intensitätsverhaltnis von der anregenden Photonenenergie abhängt, besteht eine Chance, die quasiatomaren 5s-Niveaus mit kleineren Photonenenergien zu detektieren. Diese hypothetischen, quasiatomaren Ag5s-Zustände können als Anfangszustände für CT-Anregungen dienen und werden für eine Erklärung des chemischen Anteils des SERS-Verstärkungsfaktors herangezogen (Anhang 7.1).

Die Austrittsarbeit ϕ der Ag-Filme wurde zunächst aus der Breite der HeI-Spektren bestimmt. Die gefundenen Werte ϕ = 4.4 $\pm$ 0.2 eV für T_S=RT Filme und ϕ = 4.2 $\pm$ 0.2 eV für Ag-Filme, die bei 30 - 50 K hergestellt wurden, stimmen sehr gut mit den verläßlichsten ϕ-Werten von Nieuwenhuys et al. /NBS74/ und von Chelvayohan und Mee /CM82/ überein (ϕ(111) = 4.46 eV, ϕ(100) = 4.22 eV, ϕ(110) = 4.14 eV und für einen polykristallinen Ag-Film = 4.3 eV /CM82/). Diese Verkleinerung der Austrittsarbeit, die ich für die kalten Filme gefunden habe, ist nach Smoluchowski /S41/ für atomar rauhe Oberflächen wegen eines "Glättungseffektes" der Elektronen zu erwarten.

Nieuwenhuys et al. /NBS74/ kondensieren Ag-Filme bei T_S = 78 K und einem Druck unter $3 \cdot 10^{-10}$ auf Glas und bestimmen ϕ photoelektrisch und durch Feldemission als Funktion der Anlaßtemperatur T_A. Sie finden für $T_S = T_A$ = 78 K eine Austrittsarbeit ϕ = 4.18 eV und für T_S = 78 K und T_A = 293 K ϕ = 4.33eV. Zusätzlich zur Austrittsarbeit charakterisieren Chelvayohan und Mee /CM82/ ihre Ag-Kristalle (Reinheit: 6N), indem sie mit LEED die Orientierung und mit AES die Sauberkeit der Oberfläche nachweisen. Sie zeigen, daß Verunreinigungen durch Schwefel (Kohlenstoff) die Austrittsarbeit um einige 0.1 eV vergrößern (verkleinern). Wandelt /W84/ gibt für Ag(111) eine Austrittsarbeit von 4.75 eV an, was nach Chelvayohan und Mee /CM82/ 0.3 eV zu groß ist.

5.2 PES von Xenon/Silber

An den Spektren in Abb.4.4 erkennt man folgendes:

1.) Die Xe5p-Niveaus sind schon für eine 0.1L-Dosis deutlich sichtbar und das $5p_{3/2}$-Niveau zeigt keine deutliche Aufspaltung, sondern nur eine Verbreiterung.
2.) Die Intensität des $5p_{1/2}$-Niveaus ist für die 50L-Dosis sehr groß im Verhältnis zur $5p_{3/2}$-Intensität (Kap.4.2.2).
3.) Die Bindungsenergie der 5p-Niveaus verschiebt sich mit der Begasung zu höheren Werten (Tab. I).
4.) Die Verschiebung der 5p-Niveaus beträgt im Vergleich zu gasförmigem Xe ca. 1.4 eV (siehe unten).
5.) Die Austrittsarbeit nimmt mit der Xe-Begasung ab (Abb.4.5 und Tab. I).

Die Tatsache, daß die 5p-Niveaus schon für sehr kleine Begasungen zu sehen sind, beweist, daß Ag-Filme, die bei T_S=RT hergestellt wurden, kompakt sind. Das Xe befindet sich auf der Oberfläche dieser Filme und dringt nicht in das Volumen ein.

Für kleine Xe-Begasungen liegt das $5p_{3/2}$-Niveau bei BE_F = 6.20 eV und das $5p_{1/2}$-Niveau bei BE_F = 7.40 eV. Die Aufspaltung ist

mit 1.22 eV kleiner als in der Gasphase (1.306 eV /TBBB70/), aber noch gut als spin-Bahn-Aufspaltung des isolierten oder adsorbierten Xe-Atomes zu erklären. Xe bildet auf T_S=RT Filmen keine Inseln wie auf Ag(111) /BBW83/, was man an der fehlenden Aufspaltung des $Xe5p_{3/2}$-Niveaus erkennt.

Für Xe-Begasungen größer als 10 L zeigt das Spektrum drei Strukturen bei 6.6, 7.2 und 8.4 eV, die typisch für festes Xe sind /S-K75,HB79/. Aus den eher atomaren Xe5p-Niveaus für kleine Bedeckungen ist durch die Kristallfeldaufspaltung des $5p_{3/2}$-Niveaus ein etwa 3 eV breites Valenzband geworden, wie es auch Schwentner und Mitarbeiter /S-K75/ für 2 - 10 nm dicke, feste Xe-Filme finden.

Für festes Xe ändert sich die Form der Sekundärelektronen (Abb.4.5b) im Vergleich zu nicht begasten Ag-Filmen: Die Struktur wird schärfer und zeigt eine steilere Abschneidekante als reines Ag oder andere typische Metalle. Die Form dieser Sekundärelektronen wird von Jacobi und Rotermund /JR82/ als charakteristisch für ein schmales Xe-Leitungsband interpretiert. Die von ihnen gefundene Breite von 2.7 eV entspricht der Breite des Sekundärelektronen-Bandes in Abb.4.5b. Die Struktur bei 16.3 eV (1.3 eV oberhalb der unteren Kante des Leitungsbandes) könnte als ein Maximum in der Zustandsdichte des Leitungsbandes interpretiert werden. Ein solches Maximum wurde für Xe von Schwentner und Mitarbeitern /S-K75/ bei 1.1 - 1.9 eV aus ihren Messungen abgeleitet. In den 50L-Spektren in Abb.4.4 und 4.5 erkennt man ein weiteres Maximum bei 10.5 eV, wie es für festes Xe auch von Miranda et al. /M-E84/ gefunden wurde.

Besonders auffällig an den 50L-Spektren ist die hohe $5p_{1/2}$-Intensität, was in der Gasphase umgekehrt ist. Dort ist die mit HeI gemessene $Xe5p_{3/2}$-Intensität ca. 1.6 mal größer als die des $5p_{1/2}$-Niveaus /TBBB70/, was aufgrund des statistischen Gewichtes der beiden Zustände (2:1) auch zu erwarten ist. Daß dieses Verhältnis für festes Xe umgekehrt ist, liegt an der kinetischen Energie E_k der $5p_{1/2}$-Photoelektronen, die kleiner ist als die Bandlücke im festen Xe. Diese Elektronen können deshalb keine Energieverluste durch Interbandanregungen erleiden /HB79,JR82/.

Aus Abb.4.5 folgt: $E_k(5p_{1/2})$ = 21.2 - 8.45 - 3.7 eV = 9.05 eV und $E_k(5p_{3/2})$ = 10.27 eV. Die Bandlücke in festem Xe ist ca. E_g = 9.3 eV /S77/.

Wie man an den Abb.4.4 und 5.1 sieht, verschiebt sich die Xe5p-Bindungsenergie mit der Bedeckung, wobei zwischen 2 und 5 L ein deutlicher Sprung auftritt, der den Beginn der zweiten Lage markiert. Es gibt zwei mögliche Ursachen dieser Verschiebung: (1) Anfangszustandseffekte, z.B. die Veränderung der Austrittsarbeit durch die erste Adsorbatlage und (2) Endzustandseffekte, d.h. eine unterschiedlich starke Abschirmung des Photoloches im Endzustand, je nachdem, ob das Loch durch Metallelektronen abgeschirmt werden kann oder durch eine Polarisation der umgebenden Xe-Atome.

Jacobi und Rotermund /JR82/ interpretierten diese Verschiebungen als reinen Anfangszustandseffekt durch die veränderte Austrittsarbeit. Sie /JR82/ untersuchten mit UPS Ar, Kr, Xe, CO, O_2 und N_2, adsorbiert auf Ni(111) bei 20 K. Wenn diese Gase in verschiedenen Lagen übereinander adsorbiert wurden, zeigten sich Änderungen in der Bindungsenergie charakteristischer Niveaus (z.B. 5p für Xe), die der Änderung der Austrittsarbeit entsprachen, die durch die erste Monolage bewirkt wurde.

Kaindl und Mitarbeiter /KCEH80,CKE80,CKE82,CKM83,M-M83/ interpretierten die mit PES gefundenen Verschiebungen der Bindungsenergie von Kr und Xe und die entsprechende dreimal größere Verschiebung der Auger-Energie beim Übergang von der ersten zur zweiten Monolage im Gegensatz zu Jacobi und Rotermund /JR82/ als Endzustandseffekt durch eine unterschiedliche Abschirmung der Löcher. Die erzeugten Löcher im Endzustand werden durch die Metallelektronen besser abgeschirmt als durch die dielektrische Abschirmung durch eine Polarisation der umgebenden Xe-Atome. Eine wesentliche Folge des Modells von Kaindl ist, daß die Abschirmung des Loches durch die Metallelektronen mit der Entfernung des Xe-Atomes von der Oberfläche abnimmt, so daß die Xe5p-Niveaus der zweiten Lage zu größeren Bindungsenergien verschoben sein sollten, wie es auch beobachtet wird.

Rotermund und Jacobi /RJ83/ finden für Xe-Multilagen auf Cs-Filmen keine abstandsabhängige Verschiebung der $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, was mit dem Modell von Kaindl und Mitarbeitern /KCEH80,KCM83/ nicht in Übereinstimmung ist. Sie /RJ82/ zeigten auch, daß die Verschiebung der Xe5p-Bindungsenergie auf Ni(111) nur von der Änderung der Austrittsarbeit der Unterlage abhängt und nicht von Endzustandseffekten, indem sie den Abstand des Xe von der Unterlage duch N_2-Zwischenschichten variierten.

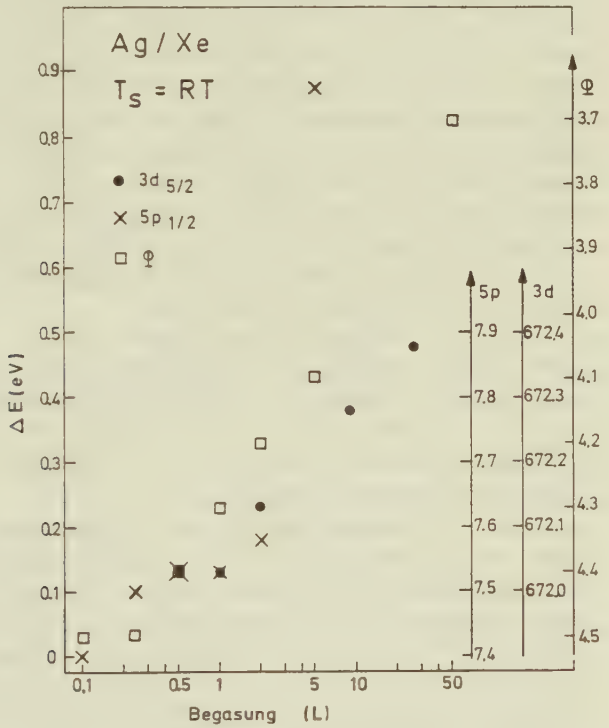


Abb.5.1
Änderung der Bindungsenergie ΔE des $Xe3d_{5/2}$- und $5p_{1/2}$-Orbitals und Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Begasung eines T_S=RT Filmes. Die absoluten Skalen (rechts) geben $BE_F(3d_{5/2})$, $BE_F(5p_{1/2})$ und ϕ an. Sie wurden für eine Begasung von 0.5 L Xe angepaßt. Die Daten stammen aus den Abb.4.4, 4.5 und 4.6.

Kaindl et al./M-M83/ beobachteten aber, daß die Verschiebung der Bindungsenergie BE(1,2) zwischen der ersten und zweiten Lage nicht für alle Niveaus der Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ entspricht. Z.B. finden sie für das Kr3d-Niveau auf Cu(110): $\Delta BE(1,2) = -0.74$ eV und $\Delta\phi = -0.29$ eV und für Xe auf Al(111): $\Delta BE(1,2) = -0.56$ eV und $\Delta\phi = -0.29$ eV /M-M83/.

Wie diese Diskussion zeigt, ist meiner Meinung nach noch nicht klar, ob $\Delta BE(1,2)$ hauptsächlich durch Anfangs- oder durch Endzustandseffekte verursacht wird. Wahrscheinlich sind die beiden Anteile auch nicht für alle Edelgase auf beliebigen Substraten identisch. Ein Unterschied zwischen den beiden Gruppen ist, daß Kaindl und Mitarbeiter /M-M83/ $\Delta BE(1,2)$ für Rumpfniveaus gemessen haben, im Gegensatz zu Rotermund und Jacobi /JR82,RJ83/, die $\Delta BE(1,2)$ für Valenzniveaus untersuchten. Lang und Williams /LW82/ zeigten, daß die Xe5p-Schale räumlich teilweise mit der Metall-Dipolschicht überlappt, was zu einem anderen Vakuumniveau für die 5p-Schale verglichen mit tiefer liegenden Orbitalen führen kann. Sie /LW82/ schlugen daher vor, Xe-Rumpfniveaus zur Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit zu benutzen.

Wie man an Abb.5.1 erkennt, ändert sich die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beim Übergang von der ersten zur zweiten Xe-Lage (zwischen 2 und 5 L) um 0.7 eV, die $Xe3d_{5/2}$-Bindungsenergie aber nur um ca. 0.1 eV. Beide Werte unterscheiden sich sowohl untereinander als auch von der durch die erste Xe-Monolage bewirkten Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi = 0.4$ eV.

Diese Unterschiede sind im Bildladungsabschirmungs-Modell von Kaindl und Mitarbeitern /M-M83/ verständlich, widersprechen aber den Vorstellungen von Rotermund und Jacobi /JR82/. Auch Kaindl und Mitarbeiter / KCEH80/ beobachteten eine unterschiedlich Verschiebung für Rumpf- und Valenzniveaus. Sie fanden, daß die Verschiebung des Xe5p-Niveaus auf Pd(100) ca 30 % kleiner ist als die Verschiebung des Xe4d-Niveaus /KCEH80/.

Chesters und Mitarbeiter /CHP73/ und Knapp und Stiddard /KS72/ finden nach Adsorption von einer Monolage Xe auf Ag-Filmen (T_S = RT und T_A = RT - 523 K) eine Änderung der Austrittsarbeit ("surface potential") von $\Delta\phi = 0.44 - 0.49$ eV und für poröse Ag-Filme (T_S = 77 K) $\Delta\phi = 0.56 - 0.60$ eV. Im Gegensatz dazu beobachteten

Nieuwenhuys et al. /NBS74/, daß die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ = 0.71 - 0-75 eV, die durch die Adsorption einer Xe-Monolage auf Ag-Filmen bewirkt wird, größer ist und nicht von T_A abhängt (T_S = 78 K und T_A = 78 - 485 K).

Nach theoretischen Überlegungen von Klemperer und Snaith /KS71/ und von Müller /M74/ sollte die durch die erste Xe-Lage bewirkte Änderung der Austrittsarbeit von der Größe des Oberflächendipolmomentes, d.h. von der atomaren Rauhigkeit der Oberfläche, abhängen. Dies wurde auch für einige Metalle gefunden, aber nicht für Ag /CHP73,NBS74,N75/.

Es existieren nur wenige Veröffentlichungen über die 3d-Bindungsenergie von adsorbiertem Xe (siehe Tab. V). Die in den Abb.4.6 und 5.1 dargestellten Ergebnisse für Ag-Filme lassen sich nicht direkt mit einem ähnlichen Experiment von Behm und Mitarbeitern /BBW83/ für Xe auf Ag(111) vergleichen, weil das Verhalten des adsorbieten Xenons auf den beiden Substraten unterschiedlich ist. Die $Xe3d_{5/2}$-Bindungsenergie beträgt nach meinen Messungen für kleine Bedeckungen BE_F = 672.03 eV, nach Behm und Mitarbeitern /BBW83/ aber BE_F = 670.3 eV. $BE_F(3d_{5/2})$ verschiebt sich mit der Begasung in meinem Experiment um 0.35 eV, nach /BBW83/ um 0.65 eV und die Xe3d-Halbwertsbreite nimmt dabei auf Ag-Filmen von 2.9 auf 2.25 eV ab und auf Ag(111) /BBW83/ von 2.06 auf 2.25 eV zu.

Außer der Bindungsenergie ist in Tab. V die durch die Adsorption bedingte Verschiebung der Bindungsenergie $\Delta E = BE_V(Gas) - BE_V(adsorbiert)$ eingetragen. Wandelt und Mitarbeiter /W84,WG84/ behaupten , daß $\Delta E(3d) = \Delta E(5p) = 1.1$ eV für Rumpf- und Valenzniveaus von Xe, adsorbiert auf vielen verschiedenen Metallen, gleich ist. Behm und Mitarbeiter /BBW83/ zeigen, daß für Xe auf Ag(111) gilt: $\Delta E(3d_{5/2}) = \Delta E(4p_{3/2}) = \Delta E(4d) = 1.4$ eV. Mein Resultat, $\Delta E(3d_{5/2}) = 0 \pm 0.4$ eV, stammt aus einer einzigen Meßreihe und mußte durch eine erneute Messung bestätigt werden, denn es ist nicht in Übereinstimmung mit vergleichbaren Experimenten (Tab. V). Trapping und Norten /TN76/ finden für Xe adsorbiert oder implantiert in Ni(100) und Ni(111) eine deutlich kleinere Verschiebung ΔE als Citrin und Hamann /CH74/ für Xe implantiert in polykristallines Cu, Ag und Au (Tab. V).

Substrat	ϕ (eV)	$BE_F(3d_{5/2})$ (eV)	$BE_V(3d_{5/2})$ (eV)	ΔE (eV)	Ref.
Xe-Gas	-	-	676.4(1)	0	/S-B69/
Xe-Gas	-	-	676.7	0	/S77/
W(111)	4.4	670.55	674.95	1.45	/YE74/
Ni(111)	5.3(1)	669.5(1)	674.8	1.6	/TN76/
Ni(100)	5.1(1)	670.0(1)	675.1	1.3	/TN76/
Ag(111)	4.74	670.3	675.04	1.36	/BBW83/
Ag-Film	4.4(2)	672.03(20)	676.43	0.0(4)	diese Arbeit
krist. Pt	5.3	669.5(2)	674.8	1.6	/E74/
Pt	5.3	669.7(2)	675.0	1.4	/E74/
Cu	4.65	669.58(2)	674.23	2.17	/CH74/
Ag	4.00	669.62(12)	673.62	2.78	/CH74/
Au	5.1	668.89(8)	673.99	2.41	/CH74/

Tab. V
Bindungsenergie BE_F und $BE_V = BE_F + \phi$ des $Xe3d_{5/2}$-Niveaus für gasförmiges Xe und für Xe adsorbiert auf W(111), Ni(111), Ni(100), Ag(111), Ag-Filmen und auf polykristallinem Pt und implantiert in polykristallines Pt, Cu, Ag und Au. $\Delta E = 676.4 - BE_V(3d_{5/2})$. Die eingeklammerten Zahlen geben den Fehler der letzten Stelle an.

Im folgenden wird die Verschiebung des $Xe5p_{1/2}$-Niveaus mit der Bedeckung nicht weiter diskutiert, sondern aus der Bindungsenergie dieses Niveaus für sehr kleine Bedeckungen soll die lokale Austrittsarbeit bestimmt werden. Für Xe, physisorbiert auf verschiedenen Metallflächen, haben Wandelt und Mitarbeiter /W84 und Ref. darin/ gezeigt, daß die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie für sehr kleine Xe-Bedeckungen streng mit der Austrittsarbeit der Unterlage korreliert ist (Gl.2.11). Der von mir für Ag-Filme gefundene Wert (Abb.5.2)

$$BE_V = \phi + BE_F(5p_{1/2}) = 11.9 \pm 0.1 \text{ eV} \qquad (5.1)$$

ist 0.4 eV kleiner als der Wert 12.3 ± 0.1 eV von Wandelt /W84/.

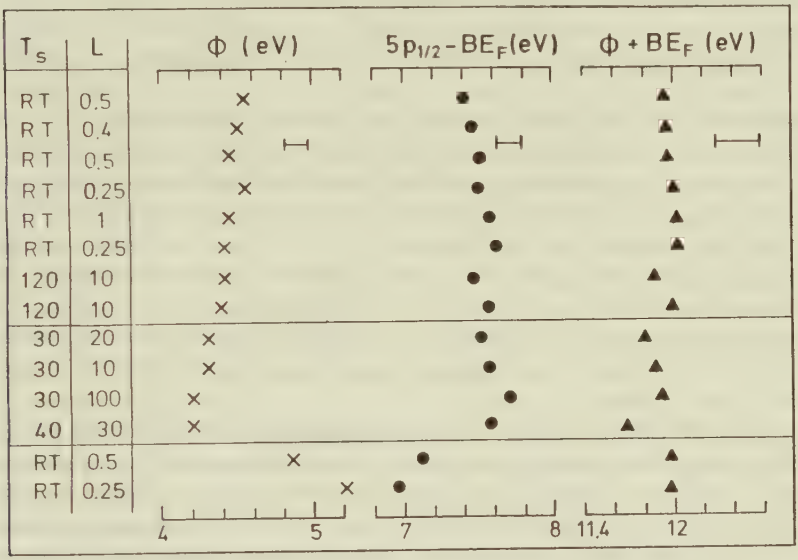


Abb.5.2
$Xe5p_{1/2}$-Bindungsenergie BE_F auf Ag-Filmen, die bei T_S hergestellt und bei T_E = 30 K mit der angegebenen Dosis begast wurden. Die Austrittsarbeit ϕ wurde aus der Breite der HeI-Spektren bestimmt und zu BE_F addiert: $\phi + BE_F(5p_{1/2}) = 11.9 \pm 0.1$ eV. Die beiden unteren Zeilen gelten für stark kontaminierte Ag-Filme. Die Filme befanden sich beim Belüften der UHV-Apparatur mehrere Stunden lang an Luft und wurden am nächsten Tag nach einem Ausheizen des Rezipienten über Nacht vermessen.

Dies dürfte daran liegen, daß Wandelt und Mitarbeiter /BBW83,W84/ für Ag(111) eine um 0.3 eV zu große Austrittsarbeit finden (Kap.5.1). Der Wert BE_V = 11.9 eV bedeutet im Vergleich zu gasförmigem Xe eine Verschiebung von ΔE = 1.5 eV, die hauptsächlich durch die Metallelektronen verursacht wird /WH84/. Die Verschiebung ΔE setzt sich aus drei Summanden zusammen/WH84/:

$$\Delta E = BE_V(gas) - BE_V(adsorb.) = \Delta E_B + \Delta E_{el} + \Delta E_R \qquad (5.2)$$

Dabei bedeutet ΔE_B die Änderung der Anfangszustandsenergie ("chemische Verschiebung"), ΔE_{el} ist eine rein elektrostatische Verschiebung, die durch das Oberflächendipolmoment bewirkt wird, und ΔE_R ist die extraatomare Relaxationsverschiebung durch Bildladungsabschirmung. Die PAX-Methode basiert auf der Konstanz von ΔE für das $Xe5p_{1/2}$-Niveau. Diese Konstanz wird zwar durch die Ergebnisse von Wandelt und Mitarbeitern /W84/ für viele Metalle gezeigt, sie gilt aber nicht notwendig für alle Metalle. Meine Messungen an Ag-Filmen deuten darauf hin, daß Silber eine Ausnahme bilden könnte.

Bei dem Versuch, die lokale Austrittsarbeit von kalt niedergeschlagenen Ag-Filmen durch eine kleine Xe-Begasung zu bestimmen, macht man die zunächst erstaunliche Beobachtung, daß dieses System gar kein Xe-Signal liefert. Durch TDS habe ich nachgewiesen, daß auf Ag-Filmen, unabhängig von ihrer Herstellungstemperatur T_S, für gleiche Xe-Begasungen die gleiche Gasmenge adsorbiert ist (Kap.5.3). Da die Austrittstiefe für $Xe5p_{1/2}$-Elektronen ca. 2 nm ist (Seite 5 in /I77/), muß das Xe tiefer als 2 nm in den kalten Film eindringen.

Aufgrund der strukturellen und optischen Eigenschaften von kalt niedergeschlagenen Ag-Filmen (Kap.2.2) ist anzunehmen, daß Xe entlang der Korngrenzen in den Film eindringt. Kalte Filme haben stark gestörte Korngrenzen, die man als Poren ansehen kann. Ich stelle mir die Poren als tiefe, enge und stark unregelmäßige Schluchten vor, die so mit Ag-Atomen gefüllt sind, daß atomare Lücken entstehen, in die Gasmoleküle eindringen können. Albano und Mitarbeiter /A-W83/ nehmen für diese Schluchten einen Durchmesser von ca. 1 nm und eine Tiefe von ca. 10 nm an. Seki und

Chuang /SC83/ nennen die Poren "cavity sites" und denken dabei an Höhlen mit engem Eingang.

Der überwiegende Anteil der SERS-aktiven Plätze der kalten Filme ist in diesen Poren (Anhang 7.2). Mit PAX sollte geklärt werden, ob diese Plätze eine wesentlich andere lokale Austrittsarbeit haben. (Die Existenz von Poren war zu Beginn der Experimente im Zusammenhang mit SERS nicht bekannt). Für einen T_S=30K Film ist $BE_F(5p_{1/2})$ = 7.7 eV (Abb.4.7a) und für einen T_S=RT Film gilt: $BE_F(5p_{1/2})$ = 7.4 eV (Abb.4.4), was einer Verkleinerung der Austrittsarbeit von 0.3 eV entspricht. Das Ergebnis stimmt mit der ϕ-Messung aus der Breite des HeI-Spektrums überein (Abb.4.3) und für den T_S=RT Film stimmt die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie mit dem von Wandelt angegebenen Wert $BE_F(5p_{1/2})$ = 7.45 eV auf Ag(111) überein /W84/.

Eine Änderung der Austrittsarbeit von 0.3 eV ist auch nach den Resultaten von Chelvayohan /CM82/ zu erwarten, wenn man den T_S=RT Film mit einem Ag(111)-Kristall vergleicht und den kalt niedergeschlagenen Film mit der atomar rauhen Ag(110)-Fläche (ϕ(111) = 4.46 eV, ϕ(110) = 4.14 eV).

Nachdem ein kalt niedergeschlagener Film bis RT aufgewärmt worden ist, braucht man zwar eine viel kleinere Xe-Begasung bis man ein Xe-Signal sieht, d.h. die Poren werden durch das Aufwärmen geschlossen, aber die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie verschiebt sich nicht (Abb.4.7b). Sie lag für kalt niedergeschlagene Filme in allen Experimenten immer zwischen 7.4 und 7.7 eV und änderte sich nicht durch das Aufwärmen auf RT (Abb.4.7 und 5.2).

Das Messen der lokalen Austrittsarbeit mit PAX auf kalten Filmen wird durch die Tatsache behindert, daß für kleine Xe-Bedeckungen kein Signal zu sehen ist. In /EGO83/ (Anhang 7.3) haben wir abgeschätzt, daß kalt niedergeschlagene Filme (T_S = 150 K) etwa 10 % Oberflächendefekte haben. Für T_S=30 K Filme dürfte dieser Wert zwar größer sein, aber in der gleichen Größenordnung liegen. Außerdem haben wir aus den TDS-Ergebnissen (Kap.5.3) und aus der Photoemission von O_2 (Anhang 7.2) und Xe (Abb.4.7 und 4.8) abgeschätzt, daß T_S=30K Filme eine ca. 20 mal größere Oberfläche haben. D.h. für eine Begasung mit 20 L ist die "innere" Oberfläche in den Poren mit etwa einer Monolage bedeckt. Um die

Bindungsenergie von Xe an Defekten zu messen, müßte also für kalte Filme eine Begasung von ca. 2 L verwendet werden. Dann sieht man aber kein Xe-Signal, weil das Xe in den Poren verschwindet.

Wandelt und Mitarbeiter /BBW83/ finden nach dem Sputtern eines Ag(111)-Kristalles für eine kleine Xe-Bedeckung eine Vergrößerung der $Xe5p_{1/2}$-Bindungsenergie von 160 meV und eine Zunahme der Halbwertsbreite von 0.47 auf 0.58 eV. Durch das Sputtern wird auch die Xe-Inselbildung verhindert. Die $Xe5p_{1/2}$-Halbwertsbreite auf dem gesputterten Kristall stimmt mit der Halbwertsbreite von Xe auf T_S=RT Ag-Filmen überein (Tab. I). Wegen der fehlenden Aufspaltung des $5p_{3/2}$-Niveaus (Abb.4.4) für kleine Begasungen schließe ich eine Xe-Inselbildung auf T_S=RT Filmen aus. Aus beiden Beobachtungen läßt sich folgern, daß T_S=RT Filme noch atomare Defekte haben, ähnlich wie sie durch leichtes Sputtern entstehen.

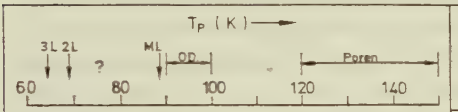
Mit der PAX-Methode kann man also keine großen Unterschiede in der lokalen Austrittsarbeit zwischen Ag-Filmen, die bei RT oder bei tiefen Temperaturen hergestellt sind, finden, weil die T_S=RT Filme einerseits noch Oberflächendefekte haben und andererseits weil sich die Mehrzahl der SERS-aktiven Plätze, deren lokale Austrittsarbeit bestimmt werden sollte, in den Poren befindet.

5.3 TDS von Xenon/Silber

Das Ziel der Thermodesorptions-Experimente ist die Untersuchung der Adsorption von Xe auf kalt niedergeschlagenen Ag-Filmen. Dabei wird auf eine numerische Auswertung der gemessenen Desorptionsspektren nach Gl.(2.19) verzichtet, weil sich schon aus der Anzahl der Maxima in den Desorptionsspektren, aus einer Verschiebung von T_P als Funktion der Bedeckung und aus der Symmetrie der Linien Aussagen über die Adsorption machen lassen, z.B. über verschiedene Adsorptionsplätze (siehe Kap.2.4). An Hand von solchen qualitativen Aussagen lassen sich Unterschiede im Adsorp-

tionsverhalten und in der Struktur von T_S=RT und von kalt niedergeschlagenen Filmen verdeutlichen.

In Abb.5.3 sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Xe-TDS zusammengestellt und mit Resultaten von Behm und Mitarbeitern /BBW83/ für Xe/Ag(111) verglichen. Meine Resultate des Systems Xe/Ag(111) stimmen hervorragend mit denen von Behm et al. /BBW83/ überein und bestätigen die Zuordnung der Desorptionsmaxima von Xe, adsorbiert auf Ag-Filmen.



Experiment	Abb. Ref.
Ag(111) 0<θ<1	
Ag(111) 1<θ<5	/BBW83/
Ag(111) gesputtert bei 40 K	
Ag(111) 0.17<θ<0.85	4.11a
Ag(111) 1<θ<5	4.12a
Ag(111) gesputtert bei 110K 0.03<θ<0.5	4.13
T_S = RT 0.17 < θ < 3.4	4.14a
T_S = 290–250K θ = 0.017	4.15
T_S = 290–250K 0.17<θ<1.7	4.15
T_S = 40K T_A=RT 0.5 < θ <17	4.16
$T_S = T_A$ = 133 K θ = 0.17	4.17
T_S = 133 K, T_A = 190 K 0.5 < θ < 8.5	
T_S = 38–57 K, 45 < T_A < 295 K θ = 0.5	4.19
T_S = 38 K 5 < d < 300 nm	4.20

Abb.5.3
Temperatur maximaler Desorptionsrate T_P von Xe auf Ag(111) und auf Ag-Filmen. Die Pfeile in den oberen Zeilen geben die T_P-Verschiebung mit steigender Xe-Bedeckung an. Die Pfeile in den beiden unteren Zeilen geben die T_P-Änderung als Funktion von T_A bzw. der Ag-Schichtdicke d an. (OD: Oberflächendefekte; ML: erste Xe-Lage; 2L: zweite Xe-Lage; 3L: Xe-Multilagen)

Begasungstemperaturen von 30 - 40 K sind tief genung, um Xe-Multilagen auf Ag(111) und auf Ag-Filmen zu kondensieren, denn die Multilagen-Desorptionstemperatur beträgt ca. 65 K (Abb.4.12a). Deshalb nimmt die Menge des desorbierten Xe linear mit der Begasung zu (Abb.4.11b, 4.12b, 4.14b und 4.16b). Für Submonolage-Bedeckungen zeigen die Desorptionsmaxima auf Ag(111) als Funktion der Bedeckung eine Vergrößerung von T_p und eine gemeinsame Anstiegsflanke (Abb.4.11a). Dies deutet nach Redondo und Mitarbeiter /RZG84/ auf eine gegenseitige attraktive Wechselwirkung der Xe-Atome hin.

Durch Sputtern lassen sich an einer Kristalloberfläche Defekte erzeugen. Die Tatsache, daß Xe für kleine Bedeckungen des gesputterten Kristalles erst bei einer um ca. 10 K höheren Temperatur desorbiert (Abb.4.13), zeigt, daß Xe stärker an Defekte gebunden wird und folglich zuerst die Defektplätze besetzt. Für den gesputterten Ag-Kristall haben die Desorptionsspektren auch keine gemeinsame Anstiegsflanke und T_p verkleinert sich mit der Bedekkung, was beweist, daß die Xe-Xe-Wechselwirkung aufgehoben oder jedenfalls stark abgeschwächt ist.

Für eine Bedeckung von ca. 0.5 Monolagen (1.1 L Xe in Abb.4.13) unterscheiden sich die beiden Desorptionslinien nur durch die größere Halbwertsbreite für den gesputterten Kristall. Dies zeigt, daß durch Sputtern verschiedene Oberflächendefekte mit leicht unterschiedlicher Desorptionsenergie erzeugt werden.

Für einen T_S=RT Film sehen die Xe-Desorptionsspektren denen des Ag(111)-Kristalles sehr ähnlich (Abb.4.14a). Alle Temperaturen Tp sind 1 - 3 K größer, was innerhalb des Meßfehlers als identisch anzusehen ist. Die gleiche Xe-Begasung (2.2 - 2.3 L, Kap.4.3.1) führt sowohl auf dem T_S=RT Film als auch auf dem Ag(111)-Kristall zu einer Bedeckung von einer Monolage. Dies zeigt, daß der T_S=RT Film kompakt ist. Das Xe kann nicht in den Film eindringen.

Die Oberflächenstruktur und die Art der Oberflächendefekte auf Ag-Filmen hängen einerseits von den Herstellungsbedingungen ab, z.B. von T_S, von der Aufdampfrate und von der Schichtdicke und andererseits von der "Nachbehandlung", d.h. die Filme ändern sich im Laufe der Zeit nach dem Aufdampfen je nach der Temperatur T_A.

Filme, die kurz nach dem Aufdampfen auf 30 K gekühlt oder bei Temperaturen unterhalb RT hergestellt werden, zeigen eine zusätzliche Struktur in den Xe-Desorptionsspektren bei 74 - 79 K (Abb.4.15 , 4.16a und 5.3).

Aus der Tatsache, daß die Mono- und Multilagen-Desorptionslinien in Abb.4.15 und 4.16a (links) nicht so deutlich getrennt sind wie bei dem T_S=RT Film in Abb.4.14a oder dem Einkristall, kann man folgern, daß auf nicht gut ausgeheilten Ag-Filmen verschiedene Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Bindungsenergien vorhanden sind.

Die Desorptionstemperatur T_P = 74 -79 K liegt zwischen der Desorptionstemperatur fur die erste Monolage und für Multilagen (Abb.4.15 und 4.16a, links). Das zusätzliche Maximum könnte so interpretiert werden, daß das Xe wegen der nicht perfekt glatten Ag-Filme an speziellen Plätzen adsorbiert, die auf ausgeheilten Filmen oder auf Ag(111) nicht vorhanden sind, oder von Anfang an in höheren Lagen. Solche "rauhen" Xe-Multilagen sind von Miranda und Mitarbeitern /M-E84/ allerdings nur oberhalb einer kritischen Temperatur beobachtet worden.

Eine weitere mögliche Ursache des zusätzlichen Maximums ist die Xe-Desorption von kontaminierten Stellen der Probe. Ein Ag-Film, der 15 Stunden bei ca. $1 \cdot 10^{-9}$ Torr (Restgasdruck nach Ausschalten der He-Probenkuhlung, der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ti-Sublimationspumpe und der Ionengetterpumpe über Nacht) bei RT gehalten wurde, zeigt für eine 1.1 L Xe-Dosis nur ein Desorptionsmaximum bei ca. 76 K. In den 1.1 L Spektren in Abb.4.15 und 4.16a (links) ist das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima umgekehrt. Der eine Film hat also entweder eine andere Struktur oder er ist weniger kontaminiert.

Daß der Film in Abb.4.15 Oberflächendefekte hat, beweist das Desorptionsmaximum bei 100 K für eine 0.037 L Xe-Dosis. Ein solches Maximum ist auf dem ausgeheilten Ag(111)-Kristall nicht vorhanden, wohl aber auf dem gesputterten (Abb.4.13a). Ein Ag-Film, der bei T_S=RT hergestellt wurde, unterscheidet sich von einem Film, der bei T_S=40 K hergestellt und 1 min lang auf RT angewärmt wurde (Abb.4.16a, rechts). Der ausgeheilte Film hat Oberflächendefekte und eine größere Oberfläche, denn das Desorp-

tionsmaximum für kleine Xe-Bedeckungen entspricht dem Maximum des gesputterten Ag(111)-Kristalles (Abb.4.13) und die Monolagen-Desorptionslinie bei T_P = 94 K ist im Verhältnis zur Multilagenlinie bei Tp = 72 K intensiver (vgl. die 37 L Spektren in Abb. 4.16a).

Die Xe-Desorptionsspektren für kalt niedergeschlagene Ag-Filme, die nicht bis RT aufgewärmt wurden, sehen völlig anders aus als die Spektren für Ag(111) oder T_S=RT Filme (Abb.4.17 - 4.20). Für die kalten Filme tritt je nach Ausheiltemperatur T_A und Xe-Dosis eine zusätzliche breite Struktur bei T_P = 150 - 110 K auf. Für das Erscheinen von typischen Multilagen-Desorptionslinien ist eine 10 bis 20 mal höhere Xe-Begasung erforderlich, was zeigt, daß die kalt niedergeschlagenen Filme eine größere Oberfläche für die Gasadsorption haben.

Für die teilweise ausgeheilten Filme in Abb.4.17 und 4.18 ergibt sich eine Vergrößerung der Oberfläche um einen Faktor 10 (Kap.4.3.1). Diese Vergrößerung der Oberfläche wird durch die Bildung von Poren (zusätzliche "innere" Oberfläche) beim Aufdampfen der Ag-Filme auf ein gekühltes Substrat erklärt. Die Breite und Verschiebung des Xe-Desorptionsmaximums von T_P = 88 K nach T_P = 130 - 150 K für kalt niedergeschlagene Filme läßt sich durch Readsorption und/oder diffusionsbegrenzte Desorption des Xe aus den Poren erklären. Dies setzt voraus, daß die Poren einen Durchmesser in der Größe von typischen Atom- oder Moleküldurchmessern haben.

Für das Auftreten von Poren ist eine Mindestschichtdicke von ca. 10 nm erforderlich (Abb.4.20). Für 5 nm dünne Ag-Filme liegt das Xe-Desorptionsmaximum bei 95 K. Dies entspricht der für Oberflächendefekte charakteristischen Desorptionstemperatur. Die Poren verschwinden beim Erwärmen des Films auf RT (Abb.4.19a), was die kontinuierliche Verschiebung von T_P zeigt (Abb.4.19b). Die Flächen unter den Kurven in Abb.4.19a sind gleich groß. Dies heißt, daß der Haftkoeffizient von Xe bei genügend tiefen Temperaturen unabhängig von der Struktur des Ag-Filmes ist.

5.4 PES und TDS von Sauerstoff/Silber

Die Adsorption von O_2 auf Ag wurde mit PES und TDS untersucht. Die Ergebnisse der Photoemissions-Experimente sind in zwei Veröffentlichungen des Autors ausführlich diskutiert worden und brauchen hier nicht wiederholt werden /EGO83,EOG85/ (siehe Anhang 7.3 und 7.4).

Die O_2-TDS bestätigt die mit Xe-TDS gefundene Porosität der kalten Filme. Die beiden wichtigsten Resultate der TDS sind: (1) Der Sauerstoff adsorbiert in den Poren kalt niedergeschlagener Filme und (2) für kleine O_2-Begasungen desorbiert kein Sauerstoff von diesen Filmen im untersuchten Temperaturbereich zwischen 30 und 750 K (Abb.4.23 - 4.25). Das zweite Ergebnis läßt sich mit Hilfe zusätzlicher SERS-Ergebnisse /PEEO85/, die unter gleichen Bedingungen eine für atomaren Sauerstoff charakteristische Linie bei 335 cm-1 zeigen, durch eine Dissoziation in atomaren Sauerstoff erklären (Anhang 7.2).

5.5 CT-Modell und SERS

Unsere gegenwärtigen Ansichten über nicht klassische Anteile des SERS-Effektes sind in zwei Veröffentlichungen unter Mitwirkung des Autors ausführlich dargelegt /O-P84,PEEO85/ (Anhang 7.1 und 7.2). Die vorgestellten Thermodesorptions- und Photoemissions-Ergebnisse lieferten wichtige Beiträge zur Konkretisierung des sog. "Adatom-Modells", z.B. die Beobachtung von lokalisierten Elektronen-Zuständen an Defekten, die als Ausgangszustände für einen Ladungsübertrag (CT) zwischen Metall und Adsorbat dienen können oder die im Zusammenhang mit SERS wichtige Beobachtung der Porosität kalt niedergeschlagener Ag-Filme.

Das "Adatom-Modell" (besser CT-Modell) beschreibt neben der klassischen elektromagnetischen Verstärkung einen "chemischen" Verstärkungsmechanismus durch resonante Ramanstreuung an Adsorbaten durch einen photonenangeregten Ladungsübertrag von lokalisierten Elektronen-Zuständen an Plätzen atomarer Rauhigkeit in die Affinitätsniveaus des Adsorbates. Eine ausfuhrliche Diskussion des Modells findet sich im Anhang 7.1 und 7.2.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die elektronische und geometrische Struktur SERS-aktiver Silberfilme mit Photoemissions- und Thermodesorptions-Spektroskopie von Sauerstoff und Xenon untersucht.

Zur Zeit werden zwei mögliche Ursachen der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) diskutiert: (1) Verstärkung durch große elektromagnetische Felder an der Metalloberfläche ("klassischer" Anteil) und (2) Verstärkung der Ramanstreuung durch Ladungsübertrag (CT) zwischen Metall und Adsorbat ("chemischer" Anteil). Das sog. "Adatom-Modell" (besser CT-Modell) beschreibt neben der klassischen elektromagnetischen Verstärkung einen chemischen Verstärkungsmechanismus durch resonante Ramanstreuung an Adsorbaten durch einen photonenangeregten Ladungsübertrag von lokalisierten Elektronenzuständen an Plätzen atomarer Rauhigkeit des Metallsubstrates in die Affinitätsniveaus des Adsorbates.

Ag-Filme, die bei Temperaturen zwischen 30 und ca. 250 K auf ein gekühltes Cu-Substrat niedergeschlagen werden, sind SERS-aktiv. An solchen Filmen wurden mit Photoemissions-Spektroskopie (PES) quasiatomare Defektzustände entdeckt, die im Rahmen des "Adatom-Modells" als Anfangszustände für einen Ladungsübertrag zwischen Metall und Adsorbat dienen.

Mit Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) und PES wurde nachgewiesen, daß die SERS-aktiven Filme tiefe Poren haben, in denen die Gase adsorbieren. Die von mir verwendeten ca. 200 nm dicken Ag-Filme, die bei 30 - 50 K hergestellt wurden, haben wegen der Porosität eine ca. 20 mal größere Oberfläche als Filme, die bei Raumtemperatur niedergeschlagen wurden.

Durch Erwärmen der kalt niedergeschlagenen Filme auf Raumtemperatur verschwinden die Poren und die SERS-Aktivität. Die SERS-aktiven Plätze sind nicht die Poren an sich, sondern Stellen atomarer Rauhigkeit in diesen Poren. Die lokale Austrittsarbeit in den Poren konnte mit der PES von adsorbiertem Xe nicht bestimmt werden.

Das System Sauerstoff/Silber wurde mit PES und TDS untersucht, (1) weil es für viele Reaktionen ein wichtiger Katalysator ist, z.B. bei der Epoxidation von Äthylen und (2) zur Ergänzung parallel durchgeführter SER-Experimente am gleichen System. Die TDS und PES von O_2/Ag lieferten folgende Resultate: O_2 adsorbiert in den Poren der kalt niedergeschlagenen Filme. Für kleine Begasungen kalt niedergeschlagener Filme dissoziiert O_2 teilweise in atomaren Sauerstoff, auch bei Temperaturen von ca. 30 K. Dieser atomare Sauertoff "blockiert" die SERS-aktiven Plätze.

Für Temperaturen unter 40 K physisorbiert der größte Anteil als molekularer Sauerstoff, was aus der homogenen Verschiebung aller Valenzorbitale und des O1s-Orbitals von 2.2 eV im Vergleich zur Gasphase geschlossen wurde. Physisorbierter O_2 induziert zusätzlich eine Struktur bei 1.1 eV unterhalb der Fermi-Energie in den Photoelektronen-Spektren, die nicht den Valenzorbitalen des molekularen Sauerstoffs zuzuordnen ist. Die mit PES gefundenen sauerstoffinduzierten Maxima für Temperaturen über 40 K werden als charakteristisch für chemisorbierten Sauerstoff interpretiert. Eine Zuordnung zu den O_2-Valenzorbitalen wird diskutiert.

7. Anhang

7.1 The "Adatom-Model" of SERS (Surface Enhanced Raman Scattering): The present status /O-P84/

Surface Science 138 (1984) 319–338
North-Holland, Amsterdam

THE "ADATOM MODEL" OF SERS (SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING): THE PRESENT STATUS *

A. OTTO, J. BILLMANN, J. EICKMANS, U. ERTÜRK and C. PETTENKOFER

Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 24 November 1983

The model predicts resonant Raman scattering by adsorbate vibrations through photon excited charge transfer transition from localized electronic states at sites of atomic scale roughness (e.g. "adatoms") on silver surfaces to the affinity levels of the adsorbates. Experimental tests are discussed: search for the localized states, shifts of the affinity levels, comparison of SERS at sites of ASR and at atomically smooth parts of the surface, changes in SER vibrational bands by shifts of the affinity levels, "SERS" vibrational selection rules. Infrared enhancement at sites of ASR is conjectured. Different hypotheses on the role of the "porosity" of coldly deposited silver films are discussed.

1. Introduction

Many explanations have been proposed for the phenomenon of surface enhanced Raman scattering [1–3], among them the so-called "adatom model" [4]. It postulates (besides "classical" electromagnetic enhancement) an extra Raman enhancement mechanism for adsorbates at sites of "atomic scale roughness (ASR)" (see ref. [70]). It implies, that a SER spectrum is usually dominated by the signal of a minority species, namely molecules at sites of ASR ("active sites") – this was for instance demonstrated for pyridine on cold-deposited copper films [5]. (For an alternative hypothesis on active sites, see section 8.) We do not intend to give a historical review on the development of the model and on the experimental indications for it (see, e.g., refs. [6,7,4,8,3,9–15]) or on the controversies it aroused [2,16,17]. Rather we will demonstrate that the model has now a firm conceptual basis and accounts for many experimental observations.

The model is presented in section 2, the reasons for the details of the model are discussed in the following sections. Whenever possible, the experimental

* Herrn Professor W. Rollwagen zum goldenen Doktorjubiläum gewidmet.

examples are taken from the systems pyridine and CN^- adsorbed on silver. Finally, we discuss the "cavity site" hypothesis of SERS active sites in section 8.

2. The model.

The model (see fig. 1) is based on a hypothetical Raman scattering mechanism by charge transfer (CT), originally proposed by Burstein et al. (see fig. 1b in ref. [18]). Fig. 1 left shows a "roundtrip" of an electron in four steps, characterized by arrows, the intermediate states characterized by points. In the first step, an electron on the metal side is excited by annihilation of the incident photon. In the second step, the excited electron tunnels into the electron affinity levels A(e,M) of the adsorbed molecule M. In this state, the molecule relaxes towards a new configurational equilibrium, different from the configurational equilibrium of the molecule in its neutral groundstate. This "movement to a new equilibrium" may leave the molecule in an excited

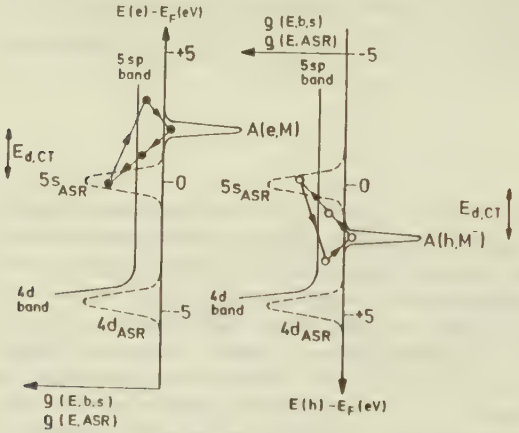


Fig. 1. CT Raman mechanism (see text) for electron (solid points) transfer (left) and hole (open points) transfer (right). Density of states for bulk and surface electronic states at smooth parts of the surface ρ(E,b,s) (solid lines); density of states at sites of ASR ρ(E,ASR) (dashed lines). The ρ's approximate the case of silver. The affinity levels A(e,M) for an extra electron on adsorbate M approximately neutral in the ground state (e.g. pyridine) and the affinity level A(h,M^-) for an extra hole on an adsorbed ion M^- (e.g. CN^-), approximately charged with one negative unit charge in its ground state, are indicated. Energy scales for the ρ's and A's are adjusted in such a way that energy differences correspond to the real CT energies $E_{d,CT}$ for adsorbed M and M^- (see section 4). Subsequent steps in the "roundtrips" of the electron and hole, starting near E_F, are indicated by arrows. The origin of the various metal electronic states from Ag 4d and Ag 5s, 5p states is indicated.

vibrational state after the electron has tunneled back to the metal (third step). In the fourth step, the electronic excitation on the metal side, the electron hole pair, is annihilated by emission of the Raman scattered photon.

An analogous roundtrip of a hole involving the hole affinity level $A(h,M^-)$ of an adsorbed negative molecular ion M^- is given on the right side of fig. 1.

The steps 2 and 3 of the electron roundtrip correspond roughly to inelastic scattering of electrons by molecules in so-called "shape resonances". This process is studied by inelastic electron scattering by free molecules [19] or adsorbed molecules [20]. When the energy of the incident electrons is tuned in such a way that the electron may reside for some time in the affinity level (or in the single electron picture in an unoccupied molecular orbital), the cross section for the excitation of special molecular vibrations (see section 7) shows a maximum at this particular electron energy called "shape resonance". The adatom model postulates relatively narrow (0.5 1 eV) peaks of the electronic density of states $\rho(E,\mathrm{ASR})$ at sites of ASR – in contrast to the relatively wide distribution of the density $\rho(E, \mathrm{b}, \mathrm{s})$ of electronic bulk and surface states at atomically smooth parts of the surface (low index terraces) (see section 3).

When a molecules is adsorbed at atomically smooth parts of the surface, CT excitations are only possible from the relatively continuous states characterized by $\rho(E, \mathrm{b}, \mathrm{s})$. This will lead to an onset of the CT excitation spectrum at the energy difference between the affinity level and the Fermi level E_F (see section 5) and to a fairly featureless CT excitation spectrum.

When a molecule is adsorbed at a site of ASR, the narrow peak of $\rho(E,\mathrm{ASR})$ near E_F will lead to a relatively well defined "discrete" CT energy

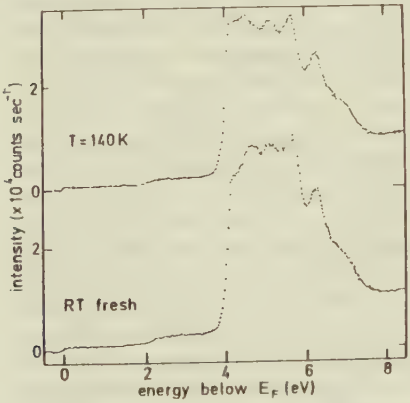


Fig. 2. Ultraviolet (21.22 eV, He I) photoemission spectra of a silver film, deposited at 140 K and kept at this temperature and of a silver film immediately after deposition at room temperature. The threshold structure near 2 eV below E_F is caused by a weak He satellite line. After ref. [29]. The difference spectrum is given in fig. 3.

$E_{d,CT}$ (energy difference between the center of gravity of the filled (unfilled) part of the peak of $\rho(E,\mathrm{ASR})$ at E_F and the affinity level (see section 5)). Consequently, the narrow structure in $\rho(E,\mathrm{ASR})$ allows for a resonant CT Raman effect, when the laser photon energy $\hbar\omega_L$ is about equal to $E_{d,CT}$ [8,21,22]. This will lead to relatively strong SERS of adsorbates at sites of ASR compared to adsorbates at terraces, provided one is tuned to resonance (see section 4). If one summarizes the product of $\rho(E)$ with the matrix elements for steps 1 and 2 (respectively steps 3 and 4) as "electron-photon coupling matrix element" M_{ep}, then the Raman cross section of the CT transfer process is proportional to the fourth power of M_{ep} [7]. Increased M_{ep} at sites of ASR leads thus to increased SERS [6,7]. The main deficiency of the explanation of the "adatom model" in ref. [7] was the absence of the resonance denominator $(\hbar\omega_L - E_{d,CT})$ in the expression of the Raman cross section, although possible evidence for discrete electronic excitations in surface complexes had been pointed out [23,7]. On the other hand, the resonant character of a CT Raman process ("two-step" model, see section 5), slightly simpler than the one described above, was clear [24–27]. However, in most cases it was just assumed that there was a discrete CT energy $E_{d,CT}$. Only Ueba [22] considered the role of defect induced states by assuming a narrow defect state at E_F. In the next section we will discuss whether such states exist.

3. Electronic states at sites of atomic scale roughness

In order to find electronic states at sites of ASR, ultraviolet photoemission (UPS) experiments on clean silver surfaces were performed by Koch et al. [28] and Eickmans et al. [29]. A difference in the UPS spectra of films deposited at room temperature ("SERS inactive films") and films deposited at 120 K ("SERS active films") was not found near E_F but only at the top of the bulk silver d-band, about 4.2 eV below E_F (see fig. 2). This extra structure was also observed when only 3 Å of silver were deposited at 120 K on a "smooth" Ag film [28]. It was assigned to localized Ag 4d states at sites of ASR [28, 29], whose surface concentration on cold-deposited silver films was estimated to be around 12% [29]. A strong relation between this structure and SERS is given by the analogous disappearance of this structure and the "SERS activity" between 120 and 290 K [30], interpreted in both cases by annealing of ASR.

As the UPS experiments had only revealed a peak in $\rho(E,\mathrm{ASR})$ at the top of the d-band, one of the authors suggested in ref. [8] that these 4d states of ASR might well be the initial state of the CT excitation – but the relatively large energy gap to the affinity level was a problem (see fig. 1 and section 4 for this interpretation).

On the other hand, the hypothetical quasi atomic Ag 5s states at sites of ASR (see fig. 1) may well exist, but may have escaped detection due to a very

low photoionization cross section: The UPS results on isolated noble metal atoms [31,32] are presented in fig. 3. The ionization energies of the noble metal atoms, leaving the ions in the $(n,s)^{-1}\ ^1S_0$ state are aligned with the Fermi energy of the bulk noble metals. The ionization energies, leaving the ions in the $(n-1,d)^{-1}\ ^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$ states, do align approximately with the upper edges of the bulk $n-1$,d-bands (as measured by UPS from polycrystalline films [33]) where the localized d-states of sites of ASR have been found (see fig. 3). We assume that the quasi atomic Ag 5s and 4d states at sites of ASR are broadened to Newns-Anderson resonances [37] and that the "binding energy" of the electrons in these states, as inferred from UPS, is shifted with respect to the free atom by extra-atomic relaxation – so that the Ag 5s states are situated at E_F.

One may arrive at the same conclusion in a different way: Delocalized, two-dimensional band-like surface states and surface resonances have been verified on atomically smooth Ag surfaces: d-surface bands near the top of the bulk d-band around the $\bar{M}$ point of the (100) surface Brillouin zone [35,36] and s-surface bands just below E_F around the $\bar{\Gamma}$ point of the (111) surface Brillouin zone [34,38] (see fig. 3). The s-like surface bands are substantially quenched by disordering the Ag(111) surface by Ar^+ sputtering [38] – the breakdown of translational symmetry parallel to the surface prevents the existence of two-dimensional Block states. By disordering, the delocalized surface states will be transformed into localized states, roughly at the same energy – eventually becoming the quasi atomic states at sites of ASR.

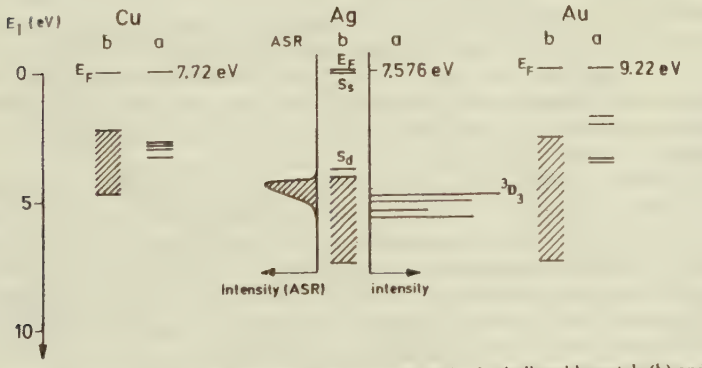


Fig. 3. Observed ionization energies E_I with respect to E_F for bulk noble metals (b) and for noble metal atoms (a), where the $^1S_0$ ionization potential (given in eV) are aligned to E_F. Positions of bulk d-bands as observed by He I UPS of polycrystalline material [33] are given by shadowed bands, atomic ionization potentials in the order of increasing energy $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$ [31]. The intensity of Ag atom ionization bands is given by the length of the lines [32]. The approximate position of surface bands on smooth silver surfaces [34–36] is indicated by S_s and S_d. Difference between spectra in fig. 2 is plotted as intensity (ASR).

In the He I (21.22 eV) UPS spectra, the Ag 5s photoionization cross section is very low compared to the cross section of the 4d states. In the case of atomic Ag, the intensity of the $^1S_0$ photoionization line is only about 2% of the intensity of the four D lines [32] (see fig. 3). The s-like surface band on Ag(111) has only been detected with photon energy below 21.22 eV [34,38]. Given the observed intensity of the Ag 4d states at sites of ASR, a corresponding Ag 5s structure with an intensity 50 time smaller will be submerged in the noise (see fig. 2). UPS experiments at lower photon energy are planned to clarify this point.

An independent indication for the presence of ASR localized electronic states at E_F comes from cluster calculations by Paul and Rosén [39]. A copper adatom on a cluster of 9 copper atoms, modelling a (111) surface, introduces a high density of states at the highest occupied cluster levels which are identified with E_F.

4. The position of the affinity levels

For molecules and adsorbates, one has to distinguish between four different energy scales: binding energies BE in single electron orbitals in the molecular ground state as, e.g., calculated in SCF–HF theory, ionization potentials IP measured by photoemission, intramolecular excitations ΔE and CT excitations ΔE_{CT} as measured by optical or electron energy loss spectroscopy. The spectroscopy of excited states of adsorbates is a fast growing field of research [21,40–42]. The appropriate scale for the Raman CT model is ΔE_{CT} (see fig. 1); indeed the position of the affinity level is defined by this difference. In a first order of approximation one may separately estimate the contributions of intramolecular relaxation and Coulomb interaction between the charged molecular ion and the screening charge in the metal, as discussed for pyridine on silver by Avouris and Demuth [21].

On the other hand, Raman selection rules are better discussed in the single electron orbital picture (see section 7). Changes in SER band position and line width are to be discussed in the single electron ground state picture [43] (see section 6). The estimated position of the affinity levels of pyridine and CN^- adsorbed on Ag are presented in fig. 4. The work function ϕ_0 of the clean "SERS active" silver surface of films deposited at 120 K is 4.4 ± 0.1 eV [29]. This value does not change when ASR is annealed [29].

Local variations of ϕ_0 as measured by UPS of a xenon overlayer on a sputtered Ag(111) surface [44] and on cold-deposited Ag films [69] have not been resolved, only a decrease of the work function by 160 MeV [44] or by 0.28–0.43 [45] was observed. The work function is changed by adsorption. The work function decreased by about $\Delta\phi = 1.8$ eV after the adsorption of one monolayer of pyridine [46]. For free pyridine the electron affinity A is negative

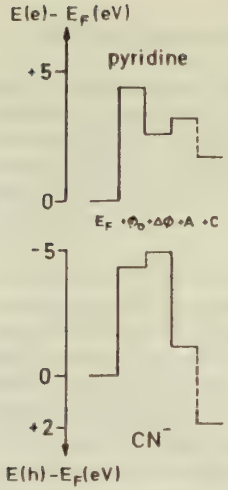


Fig. 4. Evaluation of the position with respect to E_F of the electron affinity level of pyridine and of the hole affinity level of CN^- adsorbed on silver (see text). ϕ_0: work function of clean silver; $\Delta\phi$: work function change by adsorption; A: electron affinity of neutral pyridine and CN; C: Coulomb interaction of pyr^- and CN^- with screening charge on silver (for details with respect to silver cyanide surface complexes, see ref [43]). Quantities based on estimations are given by dashed lines.

– the first shape resonance occurs at a kinetic electron energy of 0.62 eV [47] (hence $A = -0.62$ eV). The Coulomb interaction energy C was estimated as 1–2 eV [21].

For cyanide we have first to consider a "virtual" neutral CN on a surface covered with negatively charged CN^- (and other ions). This will raise the work function at the site of the "virtual" CN, maybe by 0.5 eV. Now an electron is put in the affinity level of the neutral CN. The electron affinity of CN is 3.82 ± 0.02 eV [48]. As the CN^- is nearer to the surface or to the "silver adatom" (see ref. [43]) than pyridine, nitrogen bonded to the surface [49], the Coulomb interaction C is estimated to be larger than in the case of pyridine (for details, see ref. [43]). In both cases the affinity levels are expected to be accessible to spectroscopy in the visible range.

The CT Raman model may be tested by changing $\Delta\phi_0$ and hence the position of the affinity level. The first way is the change of a silver electrode electrostatic potential with respect to the electrolyte, the second is the change by coadsorption and the third is the change by increase of the coverage, for instance of pyridine on silver. This will be discussed in section 6.

5. CT excitations at sites of ASR versus CT excitations at smooth surfaces

CT excitations are observed as electron energy losses in electron scattering from adsorbate covered surfaces [50-53]. For pyridine adsorbed on smooth Ag(111) only a weak threshold at 1.9 eV excitation energy exists [50]. However, a well defined CT loss at 2.5 eV was found for pyridine on cold-deposited silver films [53] with a relatively high concentration of sites of ASR. The discussion by Schmeisser et al. [53] and Avouris and Demuth [21] is in line with the one in section 3.

Consequently, the CT Raman mechanism should be weak at smooth silver surfaces, compared to the CT Raman mechanism at sites of ASR. Experimental investigations by Campion and Mullins [54,55] yielded no Raman enhancement for pyridine adsorbed on smooth Ag(111), Ag(110) and Ag(100). This means that the weak threshold CT structure observed by Demuth and Sanda [50] on Ag(111) does not lead to an observable Raman enhancement. As there existed a report [56], claiming a first layer, short range enhancement of about 440 on a Ag(100) surface (for a SERS line of pyridine at ca. 1006 cm^{-1}), the experiment was repeated for pyridine on Ag(110) [15] (see fig. 5). The peak intensity of the pyridine band near 993 cm^{-1} (from pyridine on terraces) grows linearly with coverage, the maximum possible first layer enhancement is 4 for the (110) face (see discussion in section 7). The data of Campion an Mullins and of ref. [15] show no Raman band around 1006 cm^{-1}, in contrast to the data of Udagawa et al. [56]. The 1006 cm^{-1} band originates from pyridine at sites of ASR and is enhanced at least by two orders of magnitude (ref. [5] and references therein). Therefore, we attribute the short range enhancement ob-

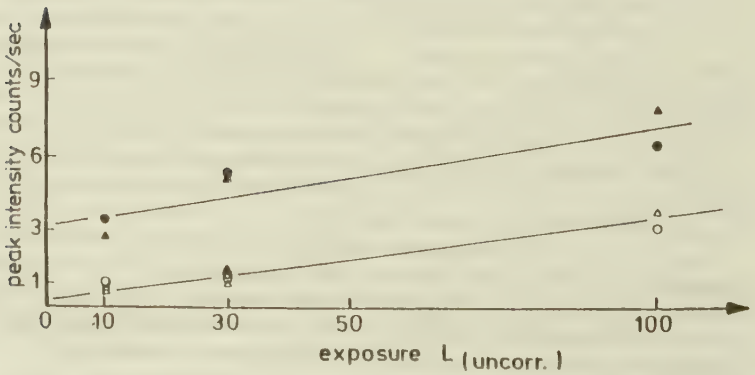


Fig. 5. Peak intensity above background for the pyridine bands near 993 cm^{-1} (triangles) and 1034 cm^{-1} (circles) on a Ag(110) surface (open symbols) and a Ag(110) vicinal face (full symbols). One monolayer of pyridine corresponds to about 11 L (uncorrected) exposure. After ref. [15].

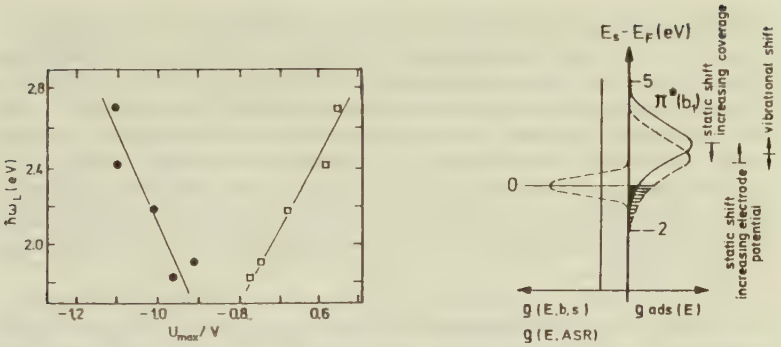


Fig. 6. Potential U_{max} of maximum SER intensity from a silver electrode versus exciting photon energy $\hbar\omega_L$, for the breathing mode $\nu_1 \approx 1006$ cm^{-1} of pyridine (0.1 M KCl, 0.05M pyridine electrolyte) [59] (open squares) and the C–N stretch mode (ca. 2110 cm^{-1}) of the $Ag(CN)_3^{2-}$ surface complex (0.1M Na_2SO_4, 0.01M KCN electrolyte) [43] (full circles). The potentials refers to a saturated calomel electrode.

Fig. 7. Metallic density of states (see fig. 1) and adsorbate density of states $\rho_{ads}(E)$ in the range of the Newns–Anderson resonance of the π^* (b_1) level of pyridine versus single electron energy E_s. Static and vibrational shifts (with respect to E_F in the metal) of $\rho_{ads}(E)$ are indicated as well as changing occupation of $\rho_{ads}(E)$.

served by Udagawa et al. [56] to residual atomic scale roughness of an imperfectly prepared Ag(100) surface.

6. Tuning "in" and "out" of resonance by shifting the position of the affinity level

As mentioned in section 4, affinity levels may be shifted at an electrode–electrolyte interface. The shift in the electrostatic potential between electrode and electrolyte is caused by a dipole layer at the interface, built up by directly adsorbed ("specifically adsorbed") ions or ions separated by their hydration shell from the surface and the screening charge on the metal side. (There are interesting aspects because of the discreteness and local distribution of the various kinds of ions [59,8,57,58], which we will neglect here.)

The analogy to the dipole layer, which is responsible for the work function at a metal–vacuum interface, is obvious. The Raman scattering intensity from the pyridine breathing mode (ca. 1006 cm^{-1}) [59,57] and the C–N stretch mode of the $Ag(CN)_3^{2-}$ [43] varies with applied silver electrode potential displaying a resonance due to the shift of $E_{d,CT}$ (see section 3) from values below $\hbar\omega_L$ to values above $\hbar\omega_L$. For different $\hbar\omega_L$, the potentials U_{max} of maximum Raman intensities are plotted in fig. 6. They clearly reveal the shift of the pyridine electron affinity level and the CN^- hole affinity level with

applied potential. The absolute shift $|d(\hbar\omega_L/eV)/d(U_{max}/V)|$ is greater than unity – this indicates local potentials [59,8,3,57,58] at sites of ASR. This will be discussed elsewhere [58]. Extrapolations of the $\hbar\omega_L - U_{max}$ relation (see fig. 6) to $\hbar\omega_L = 0$ should yield the potential, where the affinity levels reach E_F. In this case, full electron transfer and subsequent electrochemical reactions will occur [60]. The extrapolation of the $\hbar\omega_L - U_{max}$ relation for CN^- does indeed give the potential of the silver electrode dissolution by CN^- [43]. The analogous extrapolation for pyridine indicates a full electron transfer to pyridine in the potential region where this process cannot be verified because of the strong hydrogen evolution.

The shift of affinity levels and the corresponding changes of the bonding to the surface should also influence the position and shape of the vibrational bands. As this is a property of the adsorbate in its electronic ground state, this is better discussed in the single electron picture (see fig. 7). The discrete single electron orbital energy levels of the free molecule are broadened into Newns–Anderson resonances due to resonance interaction with metal electrons of the same energy [37]. The positions of these resonances with respect to E_F determine how much charge is transferred between the metal and the adsorbate in its electronic ground state on the time average ("static" CT). Depending on the symmetry of the molecular orbital giving rise to the Newns–Anderson resonances and the symmetry of molecular vibrations, the static CT will change vibrational frequencies. Static electron transfer into the lowest antibonding π^* orbital of pyridine (of b_1 symmetry [47]) will lower the frequency ν_1 of the total symmetric breathing vibration of pyridine. Lowering the affinity level of pyridine corresponds to a shift of the $\pi^*(b_1)$ Newns–Anderson resonance to lower single electron energy E_s (see fig. 7). This leads to greater static CT into the π^* orbital and hence lowers ν_1.

According to the work function measurements of Eesley [46], an increase in pyridine coverage lowers the work function and drives the affinity level and the $\pi^*(b_1)$ resonance towards E_F. The results for pyridine on "SERS active" copper films [5] are presented in fig. 9 (equivalent data were found on silver [61]). The lowering of the peak position of the ν_1 SER band at active sites [5] is evident and agrees with the model. The case of CN^- is extensively discussed in ref. [43]. The hole affinity level corresponds to the 5σ orbital, which is C–N antibonding. Hence a shift of the hole affinity level versus E_F leads to a static hole transfer into 5σ and an increase of the C–N stretch vibration. The observed shift of the CN stretch SER band with silver electrode potential (see fig. 8) is in line with our discussion.

We also observe changes in linewidth when the peak positions shift, see figs. 8 and 9. The linewidth will contain an inhomogeneous contribution due to a certain range of local potentials at active sites, in our examples either due to local variation of ion concentrations at the silver electrode [43,58] or to local variations of the pyridine coverage on copper or silver films.

Nevertheless it is tempting to assign the observed linewidth variations to a variation in adsorbate electron–hole pair interaction.

Persson and Persson [62] proposed a model where the Newns Anderson resonances corresponding to the affinity level move up and down with the frequency of the vibrating adsorbates (see fig. 7). The larger $\rho_{ads}(E_F)$, the more charge will be dynamically transferred between metal and adsorbate, and the larger the damping. According to ref. [62], the lifetime of an adsorbate vibration is proportional to $\rho_{ads}(E_F)^{-2}$. Hence a shift of the affinity levels versus E_F should result in increased linewidth of the pyridine ν_1, and the CN stretch vibrations [43]. The qualitative trend is in agreement with this expectation (see figs. 8 and 9).

In the sense of Persson and Persson's model [62], the large density $\rho(E_F, \mathrm{ASR})$ at sites of ASR compared to $\rho(E_F, \mathrm{b,s})$ should lead to a stronger vibrational damping for pyridine at sites of ASR than for pyridine at terraces. On copper and silver films, SERS signals from both species have been identified. The damping of the pyridine breathing vibration at sites of ASR is

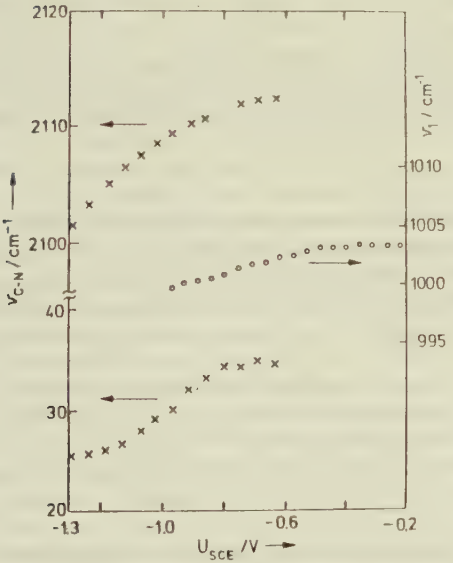


Fig. 8. Left scale (crosses): Variation of the peak position and of the full width at half maximum of the CN stretch SERS band for cyanide adsorbed on a silver electrode (probably as a $Ag(CN)_3^{2-}$ surface complex [43]) as a function of the potential of the Ag electrode versus a saturated calomel electrode. Electrolyte is 0.1M Na_2SO_4, 0.01M KCN. After ref. [43] Right scale (circles): Variation with electrode potential of the pyridine ν_1 SER band position for a silver electrode in a 0.1M KCl, 0.05M pyridine electrolyte. After ref. [58].

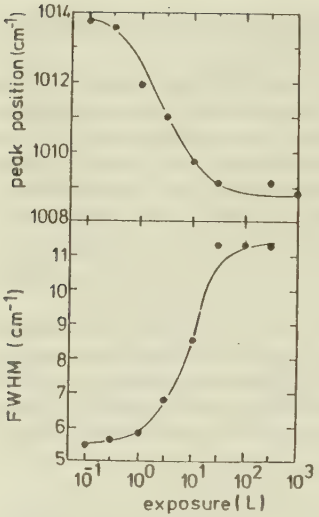


Fig. 9. Variation of the peak position and of the full width at half maximum of the pyridine breating vibrations SERS band as a function of pyridine exposure at 120 K of a copper film, deposited at 120 K. (period) 11 L (uncorrected) correspond approximately to one monolayer. After ref. [5].

larger (see fig. 3 in ref. [5] and fig. 11). Perhaps one may attribute the generally large width of SERS lines of adsorbates at active sites to the increased width of the Newns-Anderson resonances at these sites caused by the increased density $\rho(E_F, \mathrm{ASR})$ at sites of ASR. The experimental examples presented sofar are not the only ones which lend themselves to an interpretation via shifts of affinity levels.

SERS of pyridine on copper films is quenched by oxygen coadsorption, which may be interpreted by a positive $\Delta\phi$ caused by oxygen (see fig. 4) [63]. SERS of water is observed only at high concentration of halide ions in the electrolyte (e.g. ref. [64] and references therein). This is probably caused by the shift of the water hole affinity level versus E_F by negative halide ions surrounding the adsorbed water molecule [65].

Finally, excitation spectra of pyridine on silver films at various coverages have been carefully investigated by Pockrand [66]. A discussion of the data based on the shift of the pyridine affinity level by the decrease of the work function with pyridine coverage and the "diffusion" process discussed in ref. [5] seems worthwhile in order to compare it with a discussion based on an electromagnetic model [66].

7. "SERS selection rules", "proximity effect"

The four-step "roundtrip" in fig. 1 looks more complicated than the theoretical model presented for instance by Persson [25], Adrian [27] and Ueba et al. [67], where direct electron transitions from $\rho(E,b,s)$ to the affinity levels and back were assumed, in contrast to the picture by Burstein et al. [18], in ref. [4], and here (see fig. 1).

There are two experimental indications for the "four-step model": namely the "SERS selection rules" [3] and the "proximity effect" [5,15]. The CT part of the process in fig. 1 involves steps 2 and 3. Before step 2 and after step 3, the electron is in quasi free electron states, analogous to the free travelling electron states in the inelastic electron scattering from free molecules. As the CT part to the electron affinity level resembles the "shape resonances", one may expect the same vibrational selection rules in the process of fig. 1 (left), as in the shape resonances, as first pointed out by Burstein et al. [18]. (In contrast, the "two-step model" predicts only appreciable enhancement for total symmetric vibrational modes – according to the symmetry of the free molecule.) A comparison between the electron energy loss spectrum (EELS) in negative ion ("shape resonances") resonances and SERS is possible for benzene and ethylene. There is a similarity between EELS and SERS spectra, as displayed and described in ref. [3]. The "shape resonance" selection rules and hence the hypothetical SERS selection rules are discussed in refs. [19,3].

The hypothetical "proximity effect" refers to the observation that the Raman signal of pyridine adsorbed on terraces (characterized by its ν_1 value) seems to be enhanced when sites of ASR are present. For instance, the result in fig. 5 shows a "first layer enhancement" of about 10 on the vicinal face, though the ν_1 value is characteristic for pyridine adsorbed on terraces. This has been tentativley explained by excitation of electrons at steps (which are abundant on the vicinal face) and their transfer to nearby adsorbed pyridine. In this sense, steps 1 and 4 in fig. 1 would characterize the spatial transfer of a "hot electron" from a site of ASR to the adsorbed molecule via an intermediate state (e.g. the first and third point in the roundtrips in fig. 1).

8. The influence of pores

Recently, Albano et al. [68] and Eickmans et al. [69] obtained evidence that coldly deposited Ag films are porous. Both groups observed photoelectron spectra of Xe on various silver films as function of an increasing exposure to Xe. Surprisingly, the intensity of the Xe $5p_{3/2}$ $5p_{1/2}$ doublet, at a given exposure, varied extremely with the temperature at which the various silver films had been deposited or warmed up to. For instance, for exposure up to 7 L, Albano et al. did not observe any Xe signal for films prepared below 170 K,

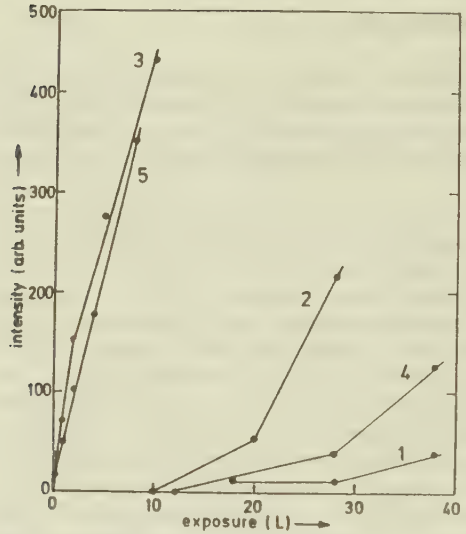


Fig. 10. Xe $5p_{3/2}$ photoelectron (He I) intensity observed after exposing various silver films (thickness ca. 1000 - 2000 Å), cooled to 30 K to increasing doses of Xe (1 L = 10^{-6} Torr s, corrected with gauge sensitivity of 2.7). Lines are guides to the eye. Lines 1-3: films deposited at 30, 100 and ca. 300 K. Lines 4 and 5: films deposited at 30 K and warmed up to 130 and 300 K. After ref. [69].

whereas for films prepared above 250 K, the Xe signal appeared already at very small Xe exposures. The corresponding results of Eickmans et al. [69] are depicted in fig. 10. Although the Xe $5p_{3/2}$ intensities for a given Xe exposure are strikingly different for different films, thermal desorption spectra prove that nearly the same quantity of Xe is attached at or incorporated in the various silver films [68,69].

Albano et al. [68] and independently Eickmans et al. [69] explain the differences by Xe penetrating into pores of the silver films. The photoelectrons cannot escape from there due to their low escape depth – provided that the "pores" are crevices of only atomic scale width. The atomic scale width is also indicated by the fact that the desorption temperature of Xe decreases with increasing temperature of film deposition or annealing [68,69] probably because within the pores the Xe atoms are highly coordinated to the substrate [68]. Note that these Xe adsorption sites fall under the definition of sites of atomic scale roughness [70]. Seki and Chuang [71] envision the pores as narrow crevices with a width of the order 10–30 Å and 150 Å deep and call them "cavity sites". According to Albano et al. [68] the pores do not form at

deposition temperatures above 250 K, they are annealed in the temperature range between 170 and 250 K, and the minimum thickness of the evaporated silver films needed to develop pores is ~ 100 Å [68].

Whereas we agree with Albano et al. [68] on the question of porosity, we are sceptical about their conclusion on the SERS mechanism in pores. Albano et al. model the porous film topography by a one-dimensional cosine shaped grating of silver with bulk optical constants. They present calculations of the field enhancement for two periodic sinusoidal gratings (100 Å lattice constant, amplitude 10 and 20 Å, laser wavelength 5145 Å). The quadratic field enhancement at points along the lines normal to the average grating plane through the bottom of the grating valleys increased towards the bottom, reaching values of 75 and 155 for the 10 and 20 Å grating amplitudes, respectively. This would lead to roughly a classical EM enhancement of 75^2 respectively 155^2 [72].

According to Albano et al. [68] their calculation shows that the electrical field is enhanced inside the pores, suggesting that strong Raman enhancement can only take place when the Ag film contains porosities which can host the adsorbed molecules. In this sense, the "SERS active sites" are within the pores [68]. According to Wandel [44], the stronger field enhancement at the bottom of the 20 Å amplitude grating compared to the 10 Å grating indicates an increase of classical enhancement with increasing "narrowness of the pores".

By photoemission and work function measurements, Albano et al. [68] show that adsorbed pyridine migrates into the pores only at temperatures above 70 K. This is correlated [68] with SERS results of Seki [13]. Seki prepared silver island films on a sapphire substrate by deposition at about 370 K, cooled them to ca. 150 K, and deposited about 350 Å of silver on top of one half of the island film sample. The sample – half island film, half island film plus "cold" silver film – was cooled to 10 K and one monolayer of pyridine was adsorbed. On both halves of the sample, the SERS signal at 1003 1004 cm^{-1} increased irreversibly, roughly by a factor of 2, when warming the sample from 18 K to 70–80 K [13].

This increase is explained for the case of the "cold" silver film by thermally activated migration of pyridine to the active sites within the pores [68] or into the cavity sites [71]. This explanation is plausible note that it does not depend on the hypothetical mechanism, which makes sites "SERS active", and therefore does not prove the electromagnetic enhancement mechanism in pores. The observed increase of the 1004 cm ^{1} signal on island films is explained by Seki and Chuang [71] by migration of pyridine molecules to locations of high electromagnetic field near the perimeter of the island particles.

Albano et al. rule out ASR as a major origin for SERS for three reasons: (a) The lack of SERS signals from cold-deposited 10 Å thick silver films as reported by Wood [16] "which should have the highest density of ASR but no

pores". We do not understand this argument, because in the sense of the definition of ASR [70], pores contain sites of ASR. So, it is likely that the density of sites of ASR grows with the average Ag film thickness above 10 Å [17]. (b) Enhanced Raman signals have been observed only after deposition of 150 Å films by Wood [16], i.e. when the "gaps" between crystallites have already been developed. (c) According to Rowe et al. [75] Ag single crystals and stepped surfaces do not exhibit SERS. One may raise the following experimental facts against points (b) and (c).

The breathing vibration of pyridine adsorbed at active sites on silver is found at about 1006 cm^{-1}, for pyridine adsorbed on atomically smooth parts of the surface at about 993 cm^{-1} (refs. [55,15] and references therein). (For a detailed discussion in the case of pyridine on Cu, see ref. [5].) The appearance of the 1006 cm^{-1} line indicates the presence of active sites. Tsang et al. [76] observed the strong appearance of the 1006 cm^{-1} SERS line after the cold deposition of only 20 Å of silver on a well annealed silver film.

The 1006 cm^{-1} line has been found on apparently not perfectly prepared silver single crystal surfaces [56] (see the discussion in section 5) as a weak structure on sputtered [77] or unsputtered [78] polycrystalline silver slugs and on sputter-cleaned polycrystalline silver foils [46]. This line shows up strongly for silver films deposited at temperatures as high as 273 K, see fig. 11. We find it hard to believe that in all these cases the active sites are "cavity sites" [71] or "sites within pores" [68].

Steps seem to have an influence on SERS, see section 7 and fig. 5. We would like to propose a different hypothesis: The width of the pores is of atomic scale. Probably, the pores are the boundaries between microcrystallites, corresponding roughly to two-dimensional "nets" of vacancies. In the so-called

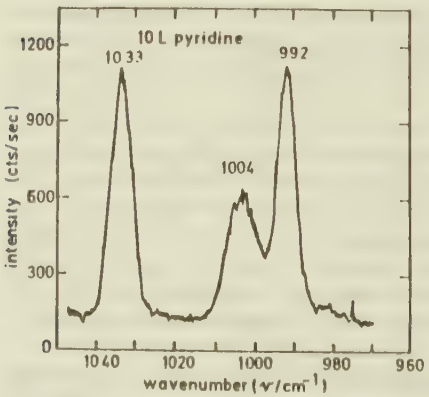


Fig. 11. Raman spectrum (λ_L = 514.5 nm) of a silver film, deposited at 273 K, cooled immediately to 109 K and exposed to 10 L of pyridine.

annealing stage III near 250 K, where divacancies (see references in ref [30]) or vacancies [79] diffuse, these rather imperfect "porous" grain boundaries are transformed into ordinary "non-porous" grain boundaries. We think that electron scattering by "porous" grain boundaries during transition between crystallites explain much of the extra electrical resistivity of cold-deposited silver films [80]. Electromagnetic resonances are macroscopic field phenomena – they are quenched by the microscopic electron scattering mechanism. Accordingly, we ascribe the "SERS activity" of sites in pores to the mechanism described in section 2. Experiments are under way to settle the controversy.

9. Final remarks, conjectures

Nine [81] or six years [82,83] after the detection of SERS, we are witnessing the eventual fading of the once prevalent concept that SERS was purely or nearly exclusively an electromagnetic enhancement effect [84]; see for instance the latest example [85], demonstrating a limited electromagnetic enhancement. The concept of "SERS active sites" is now more readily accepted than some time ago (e.g., ref. [86]) – Wandelt and coworkers [68] and Seki and Chuang [71] envision the enhancement mechanism at active sites as an electromagnetic field enhancement mechanism without excluding some "chemical effect". Clearly, the need arises for the unambiguous identification of the enhancement mechanism at active sites. The model presented here could account for at least two orders of enhancement [5]. Its relation to sites of ASR point to some possible connections with modern theoretical concepts of catalysis based on local electronic states [39,87,88].

One may also conjecture [3] that the postulated large $\rho(E_F, \mathrm{ASR})$ will lead to an "infrared enhancement" for adsorbates at sites of ASR – analogous to the adsorbate e–h coupling being stronger at sites of ASR than on atomically smooth parts of the surface.

Acknowledgements

The proceeding of the "adatom model" was widely supported by results and interpretations obtained together with I. Pockrand (e.g. refs. [30] and [5]). We thank A. Goldmann and E.E. Koch for their collaboration, P. Apell, Ph. Avouris, A. Brotmann, E. Burstein, J. Demuth, B. Lundquist, J.K. Nørskov and B.N.J. Persson for sending preprints of their work, K. Wandelt for a preprint and private communications, and B.N.J. Persson for a discussion.

References

[1] T.E. Furtak and J. Reyes, Surface Sci. 93 (1980) 351.
[2] R.K. Chang and T.E. Furtak, Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum, New York, 1982).
[3] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984).
[4] A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann and C. Pettenkofer, in ref. [2].
[5] Ü. Ertürk, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 131 (1983) 367.
[6] J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 153.
[7] A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 309.
[8] A. Otto, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 329.
[9] I. Pockrand, Surface Enhanced Raman Vibrational Studies of Solid/Gas Interfaces, in: Springer Tracts in Modern Physics,
[10] V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich and Ya.M. Kolotyrkin, Solid State Commun. 43 (1982) 721.
[11] B. Pettinger and L. Moerl, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 383.
[12] R.K. Chang, Critical Rev. Solid State Mater. Sci., in press.
[13] H. Seki, Solid State Commun. 42 (1982) 695.
[14] S.H. Macomber and T.E. Furtak, Solid State Commun. 45 (1983) 267.
[15] C. Pettenkofer and A. Otto, J. Physique Colloque, in press
[16] T.H. Wood, Phys. Rev. B24 (1981) 2289.
[17] A. Otto, Phys. Rev. B27 (1983) 5132.
[18] E. Burstein, Y.J. Chen, C.Y. Chen, S. Lundquist and E. Tossatti, Solid State Commun. 29 (1979) 567.
[19] S.F. Wong and G.J. Schulz, Phys. Rev. Letters 35 (1975) 1429.
[20] J.E. Demuth, D. Schmeisser and Ph. Avouris, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1166.
[21] Ph. Avouris and J.E. Demuth, in: Surface Studies with Lasers, Springer Series in Chemical Physics, Eds. F. Aussenegg, A. Leitner and M.E. Lippitsch (Springer, Berlin, 1983).
[22] H. Ueba, Surface Sci. 129 (1983) L267.
[23] B. Pettinger, U. Wenning and D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 82 (1978) 1326.
[24] H. Ueba, in ref. [2].
[25] B.N.J. Persson, Chem. Phys. Letters. 82 (1981) 561.
[26] K. Arya and R. Zeyher, Phys. Rev. B24 (1981) 1852.
[27] F.J. Adrian, J. Chem. Phys. 77 (1982) 5302.
[28] E.E. Koch, J. Barth, J.H. Fock, A. Goldmann and A. Otto, Solid State Commun. 42 (1982) 897.
[29] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.
[30] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 38 (1981) 1159.
[31] J.M. Dyke, N.K. Fayad, A. Morris and I.R. Trickle, J. Phys. B (At. Mol. Phys.) 12 (1979) 2985.
[32] M.O. Krause, J. Chem. Phys. 72 (1980) 6474.
[33] F.L. Battye, A. Goldmann, L. Kasper and S. Hüfner, Z. Physik B27 (1977) 209.
[34] H.F. Roloff and H. Neddermeyer, Solid State Commun. 21 (1977) 561.
[35] H. Neddermeyer, J. Phys. F (Met. Phys.) 12 (1982) L241.
[36] A. Goldmann and E. Bartels, Surface Sci. 122 (1982) L629.
[37] B.I. Lundquist, H. Hjelmberg and O. Gunnarson, in: Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Eds. B. Feuerbacher, B. Fitton and R.F. Willis (Wiley, Chichester, 1978).
[38] G.V. Hansson and S.A. Flodström, Phys. Rev. B17 (1978) 473.
[39] J. Paul and A. Rosén, Surface Sci. 127 (1983) L93.

[40] E. Burstein, A. Brotmann and P. Apell, J. Physique, in press.
[41] Ph. Avouris, N.J. DiNardo and J.E. Demuth, J. Chem. Phys., in press.
[42] Ph. Avouris and B.N.J. Persson, J. Phys. Chem., in press.
[43] J. Billmann and A. Otto, Surface Sci. 138 (1984) 1.
[44] K. Wandelt, private communication.
[45] M. Chelvayohan, J. Phys. C (Solid State Phys.) 16 (1983) L323.
[46] G.L. Eesley, Phys. Letters 81A (1981) 193.
[47] I. Nenner and G.J. Schulz, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1747.
[48] J. Berkowitz, W.A. Chupka and T.A. Walter , J. Chem. Phys. 50 (1969) 1497.
[49] J.E. Demuth, K. Christmann and P.N. Sanda, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 201.
[50] J.E. Demuth and P.N. Sanda, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 57.
[51] J.E. Demuth and Ph. Avouris, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 61.
[52] Ph. Avouris and J.E. Demuth, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4783.
[53] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Chem. Phys. Letters 87 (1982) 324.
[54] A. Campion, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 397.
[55] A. Campion, and D.R. Mullins, Chem. Phys. Letters 94 (1983) 576.
[56] M. Udagawa, C.C. Chou, J.C. Hemminger and S. Ushioda, Phys. Rev. 23 (1981) 6843.
[57] T.E. Furtak and S.H. Macomber, Chem. Phys. Letters. 95 (1983) 328.
[58] J. Billmann and A. Otto, to be published.
[59] J. Billmann and A. Otto, Solid State Commun. 44 (1982) 105.
[60] H. Gerischer, D.M. Kolb and J.K. Sass, Advan. Phys. 27 (1978) 437.
[61] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 35 (1980) 861.
[62] B.N.J. Persson and M. Persson, Solid State Commun. 36 (1980) 175.
[63] Ü. Ertürk, C. Pettenkofer and A. Otto, in preparation.
[64] M. Fleischmann and I.R. Hill, J. Electroanal. Chem. 146 (1983) 367.
[65] J. Thietke and A. Otto, Verhandl. Deut. Physik. Ges., in press;
J. Thietke and A. Otto, in preparation.
[66] I. Pockrand, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 257.
[67] H. Ueba, S. Ichimura and H. Yamada, Surface Sci. 119 (1982) 433.
[68] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314.
[69] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, to be published.
[70] Sites of atomic scale roughness (ASR) for an elemental single crystalline fcc lattice may be defined thus (when changes of lattice parameters by surface reconstruction are neglected): Surface atoms are those atoms whose coordination number (number of nearest neighbour atoms) is less than 12, but whose coordination number by be increased by adding further atoms to the crystal from outside without changing the position of the atoms already present. Sites of ASR are given by those surface atoms, whose geometrical configuration with first neighbour surface atoms is different from surface atoms at (111), (100) and (110) surfaces. For a non-perfect lattice dislocations, grain boundaries ending at the surface and stacking fault boundaries in the surface layer provide sites of atomic scale roughness. Further sites of ASR are related with special relaxations of lattice parameters by surface reconstruction. After ref. [3].
[71] H. Seki and T.J. Chuang, Chem. Phys. Letters 100 (1983) 393.
[72] The field along the surface profile of the grating is not given by Albano et al. [68]. One should note, that calculations on linear [73] and bigratings [74] of 800 nm grating constants in the surface plasmon polariton resonance show the same trend of increasing field enhancement when approaching the bottom of the grooves in a direction normal to the average surface - nevertheless the field enhancement has its absolute maximum not at the bottom of the grooves but at the top of the grating hills.
[73] N. Garcia, Opt. Commun. 45 (1983) 307.

[74] N.E. Glass, A.A. Maradudin and V. Celli, J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 1240.
[75] J.E. Rowe, C.V. Shank, D.A. Zwemer and C.A. Murray, Phys. Rev. Letters 44 (1980) 1770.
[76] J.C. Tsang, J.R. Kirtley and T.N. Theis, J. Chem. Phys. 77 (1982) 641.
[77] R.R. Smardzewski, R.J. Colton and J.S. Murday, Chem. Phys. Letters 68 (1979) 53.
[78] I. Pockrand and A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 362.
[79] D. Hautojärvi, J. Johansson, A. Vehanen, J. Yli-Kauppila, D. Girard and C. Minier, J. Phys. F (Metal Phys.) 11 (1981) 1337.
[80] D. Schumacher and D. Stark, Surface Sci. 123 (1982) 384.
[81] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, Chem. Phys. Letters 26 (1974) 123.
[82] D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 1.
[83] M.G. Albrecht and J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5215.
[84] J.G. Bergman, D.S. Chemla, P.F. Liao, A.M. Glass, A. Pinczuk, R.M. Hart and D.H. Olson, Opt. Letters 6 (1981) 33.
[85] S.A. Lyon and J.M. Worlock, Phys. Rev. Letters 51 (1973) 593
[86] T.E. Furtak and D. Roy, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1301.
[87] B.I. Lundquist, Vacuum 33 (1983) 639.
[88] J.K. Nørskov, S. Holloway and N.D. Lang, Nordita preprint 83/18, revised.

7.2 On the nature of "SERS active sites" /PEE085/

Surface Science 151 (1985) 9–36
North-Holland, Amsterdam

ON THE NATURE OF "SERS ACTIVE SITES"

C. PETTENKOFER, J. EICKMANS, Ü. ERTÜRK and A. OTTO
Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 18 June 1984; accepted for publication 2 November 1984

Active sites of short range enhancement in surface enhanced Raman scattering (SERS) of adsorbates on cold deposited, porous silver films have been envisioned either as "cavity sites with local electromagnetic resonances" or as "sites of atomic scale roughness with photon driven charge transfer between metal and adsorbate". Whereas SERS of CO and N_2 is observed at low coverages, the Raman signal of physisorbed O_2 is below the noise level, even at monolayer coverage of the "internal surface" or "filling of the pores". On the other hand, SERS of ethylene and pyridine is quenched by some percent of a monolayer of oxygen. The Raman signal of multilayer condensed O_2 is stronger for a "compact" film than for a porous film. These observations cannot be reconciled with the first hypothesis, but they are consistent with the second.

1. Introduction

The proposed explanations of surface enhanced Raman scattering (SERS) (for some recent reviews, see refs. [1–8]) have been controversial for years. The concept of "SERS active sites" (e.g. ref. [9–11], and references therein) finds now more acceptance than some years ago – however, there is disagreement on the physical nature of and the enhancement mechanism at active sites. On the ground of the recently rediscovered porosity of cold deposited silver films by the detailed observation of photoelectron emission and thermodesorption of Xe [12,13] (an older reference for cold deposited Cu films is ref. [14]), Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15] envision active sites within the pores [12] or call them "cavity sites" [15], within the porous film structure. According to refs. [12] and [15], the enhancement at the active sites is by localized electromagnetic (EM) resonances within the pores. In contrast, Otto et al. [16] maintained that "SERS active sites" are sites of atomic scale roughness (ASR) which by definition [17] exist also within the porous structure, and that the enhancement mechanism at active sites involved a "photon driven charge transfer" between metal and adsorbate, notwithstanding an additional EM enhancement not only at active sites, but at all sites.

In order to check the models we have performed Raman experiments on cold deposited Ag and Cu films exposed to CO, N_2, and O_2 as well as

ultraviolet photoemisson (UPS) [18] and thermodesorption (TDS) spectroscopy of these systems, and tested the influence of O_2 exposure on SERS of pyridine and ethylene.

In many publications on SERS, an overall enhancement of 10^6 is quite generally assumed which would allow at the same time high EM and appreciable "chemical" enhancement. However, the factor 10^6 is not warranted. Therefore, we review the relevant data and estimations from our laboratory in section 2. In section 3 we comment on the main points put forward in favour of the "localized EM resonance" model. In section 4 we present experimental evidence that the "chemical enhancement" of physisorbed oxygen is at least 50 times lower than of CO and N_2. From the observation of quenching of SERS of ethylene and pyridine by oxygen we deduce in section 5 that the reason for low "chemical enhancement" for oxygen is "selfblocking" of oxygen at SERS active sites of ASR. Section 6 demonstrates that the Raman signal is stronger when O_2 is physisorbed "on" "compact" Ag films than when it is physisorbed "in" porous Ag films. This result is at variance with the expectations based on the "localized EM resonance" model and will be tentatively explained in section 7. We summarize our conclusions in section 8.

2. On the magnitude of surface enhancement

In our laboratory, we have estimated the overall enhancement from experimental data in two cases:

(a) Cyanide adsorbed at a silver electrode [19]. In this case the Raman intensity of adsorbed cyanide was compared to the Raman intensity of CN^- in a 1M aqueous solution. Because of a special scattering geometry [20] the unknown focal depth of the collecting lens and the unknown waist of the laser focus were not involved in the comparison. Assuming a pyridine coverage per apparent geometric area of 1 $Å^{-2}$, an enhancement of 4×10^6 was obtained [20]. This surface coverage was within the same order of magnitude as the CN^- surface coverage measured by a radioactive tracer method [19], and hence an enhancement of 10^6–10^7 was reported in ref. [19].

(b) Pyridine adsorbed on a cold deposited silver film ($T_s = 130$ K) [21]. The intensity of the 996 cm^{-1} line of pyridine adsorbed to a Ag(110) face and in multilayers on Ag(110) was compared to the intensity of the 1006 cm^{-1} line of pyridine adsorbed on the "SERS active" film. In order to achieve the same intensity at 996 cm^{-1} from multilayers on Ag(110) than at 1006 cm^{-1} from the "SERS active film" the Ag(110) surface had to be exposed about 10^4 times more to pyridine than the "SERS active" film. Implicitly assuming the same sticking coefficient of pyridine to Ag(110), to the "SERS active" film and to condensed pyridine, an enhancement of "at least several 10^4" [21] was deduced. Since it has become clear in the meantime that there is no measurable

intensity enhancement for the first monolayer of pyridine on Ag(110) [22,23], it is now possible to extrapolate the linear dependence of the 996 cm^{-1} intensity for pyridine to low exposures, and the intensities at 1006 cm^{-1} (film) and 996 cm^{-1} (Ag(110)) at the same exposure. In this way, the data in fig. 2 of ref. [21] lead to an overall enhancement of some 10^3 for pyridine on a special silver film deposited at $T_s = 130$ K.

Note that the definition of the enhancement was different for CN^- and pyridine: In the first case, the reference was CN^- in aqueous solution, in the latter case pyridine on "atomically and macroscopically smooth" silver. Further, one cannot assign a certain enhancement value to a given silver sample, because there is "chemical specificity" [1].

In two cases, the "chemical enhancement" was estimated from experimental data from our laboratory; From the intensity dependence of pyridine Raman lines versus potential of a silver electrode an enhancement of 10–100 was inferred [24]. A different estimation, based on the ratio of C–H stretch mode to C–C stretch mode intensity of SERS of C_2H_4 on a coldly deposited silver film yielded a "chemical enhancement" of 40 to 80 [25].

If one assumes that the overall enhancement is simply the product of "classical" electromagnetic enhancement [1] and "chemical" enhancement by "photon driven charge transfer" [26], the "classical" enhancement for the activated silver electrode would be of the order of 10^4 to 10^6 and on a cold deposited silver film ($T_s = 130$ K) of the order of 10^1–10^3. Note, that we have neglected other possible enhancement mechanisms, and the possibility of rather high surface coverage per apparent cm^2 due to high roughness factors in the case of activated silver electrodes. The "classical" enhancement would be accordingly smaller.

In the case of the cold deposited films of about 2000 Å thickness we have neglected the possibility that pyridine may diffuse further than 100–200 Å into the film porosity (see section 3) where it is probably "out of sight" for Raman scattering. The overall enhancement would be accordingly higher.

3. On the "localized EM resonance" model

The conclusions of Albano et al. [12], described in section 1 are based on three points:

(a) "Cold condensed silver films are porous". This is an important observation on the way to the final understanding of SERS. It is corroborated by independent [27] work within our laboratory and the laboratory of Goldmann [18,13]. The definition of sites of ASR [17], which was given before the detection of the porosity is also applicable to the "internal" film surface. It is likely that a porous film contains more sites of ASR than a "nonporous" film.

(b) "Under the conditions of SERS activity, the pyridine molecules (the

first monolayer, exhibiting SERS in these films [2,1]) are inside the pores". This statement is based on two sets of experimental observations (1) and (2).
(1) The first set of observations concerns mainly changes in work function of porous and nonporous silver films, after exposing them at different temperatures to pyridine. The very plausible interpretation of these data is that at a temperature of 64 K and below, pyridine molecules are not mobile enough to migrate into the pores, whereas at temperatures of 78 K and higher pyridine diffuses into the pores. For a silver film, annealed at 129 K, exposed to pyridine at 129 K and covered by an amount of pyridine that would lead to a full monolayer coverage on a flat film, one third of the pyridine is "adsorbed on the surface" the remaining two thirds are inside the pores [12].
(2) After adsorption of pyridine at 18 K on porous Ag films Seki [28] found SERS of pyridine. After the substrate was warmed from 18 to 70–90 K the SERS intensity had increased by a factor of two. An earlier experiment had yielded an increase by about a factor of seven by warming up from 13 to 70 K [29]. This "activation cycle of the adsorbate" obviously promotes diffusion of pyridine into the pores.

We have repeated Seki's experiment, see fig. 1. (We use the following temperature notations: T_s substrate temperature during film deposition, T_A maximum annealing temperature, T_E exposing temperature and T_M temperature where the Raman spectra were recorded.) Our result corroborates those of Seki [28,29]. By annealing a silver film from 41 to 100 K after exposing it to 0.1

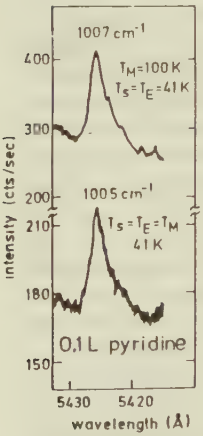


Fig. 1. Raman spectra of a silver film, deposited at T_s = 41 K, and exposed at T_E = 41 K to 0.1 L pyridine, taken at T_M = 41 K (lower spectrum) and after warming up to T_A = T_M = 100 K (upper spectrum). Note different intensity scales. Laser wavelength λ_L = 514.5 nm.

L pyridine, the inelastic scattering background is increased by a factor of about 1.7, the ν_1 breathing mode intensity by a factor of about three. Seki [28] found the ν_1 frequency at 1003–1004 cm^{-1}, here it is at 1005–1007 cm^{-1}, in both cases not dependent upon the annealing temperature. These frequency values indicate unambiguously that the SERS signal originates from pyridine not adsorbed at low index planes ((111), (100), (110)): The signal from pyridine adsorbed at atomically smooth parts of the surface is found at about 993 cm^{-1} (see the discussion and the relevant references in ref. [23]). Apparently, by diffusion of pyridine into the pores, more active sites become available to pyridine and the concentration of pyridine at active sites increases by a factor of 2 to 7. Note that this does not allow to discriminate between the two different concepts of active sites.

(c) "The field of the incident light is enhanced inside the pores". Calculations were performed by Albano et al. [12] for the laser field intensity enhancement on a regular cosine shaped grating on silver, characterized by the optical constants of bulk, well crystallized silver. The enhancement near the grating surface was presented along a normal to the average surface, the footpoint of this line being at the bottom of the groove. The field enhancement increased strongly from the "mouth" to the bottom of the "valley" [12]. On the top of "ridges" only very weak enhancement was found [12]. (Nevertheless, calculations by B. Pettinger – private communication – for a grating with 100 Å lattice constant and 18 Å top to bottom amplitude show that the field at the surface is minimal at the "bottom of the valley" and maximum on the "top of the ridges".) From this result [12] it was concluded that the enhancement inside the "pores" is about 4 orders of magnitude (which would fully account for all the observed enhancement, see section 2). According to Albano et al. [12], an additional contribution by short range charge transfer excitation (evidence in refs. [30,31,24,10]) though small would explain the chemical specificity. Accordingly, Albano et al. concluded that SERS active sites are within the pores. Sites of atomic scale roughness were ruled out as a major origin for SERS by Albano et al. [12]. This statement was based on a publication by Wood [32] who observed SERS of pyridine only after deposition of cold silver of at least 150 Å thickness.

Seki and Chuang presented thermal desorption spectra of pyridine from the Ag(110) surface [33], from Ag island films [34] and from cold deposited and annealed silver films [15]. In an attempt to generate a high density of silver adatoms, Seki [35] deposited small amounts of silver (up to about 10 monolayers) onto a non-SERS active silver film cooled to 10 K, and was not able to detect any appreciable SERS signal with pyridine. He also deposited silver on top of a pyridine layer on a silver surface and still could not detect any SERS. Based on these observations and the report by Albano et al. [12] of the porous structure, Seki and Chuang [15] support the interpretation of Albano et al. [12] and term the SERS active sites "cavity sites".

Electromagnetic field calculations for an idealized model of a porous film were presented by Wirgin and Lopez-Rios [36,37]. The model consists of rectangular grooves, for instance 70 to 200 Å wide, regularly spaced at 1000 Å and of various depth of the order of 100-1000 Å [36]. The grooves are kind of waveguides. For certain combinations of incident frequency and depth the field resonates within the grooves - leading to a quadratic field enhancement near the middle of the grooves of up to 700 [36] - which would lead to a "classical enhancement" for molecules at these positions of 4.9×10^5 [36]. The field enhancement in the local waveguide responses is maximum at the "mouth" of the grooves and minimum at the "bottom" [37]. (This corresponds to the belly of the standing wave in a closed waveguide, at a distance of $\lambda/4$ from the short circuited end of the waveguide.) If the depth of the grooves is diminished the resonance frequencies increase, and consequently for a given laser frequency one will observe a resonance at a certain groove depth.

The experimentally well documented annealing of the cold deposited silver films ("SERS activity", e.g. ref. [38]; optical properties, e.g. ref. [39]) is envisioned by Lopez-Rios and Wirgin [37] as a decrease of the groove depth – in this way, the SERS signal of pyridine as a function of temperature during annealing [38] and the general increase of the reflectivity and the blue shift of the excess optical absorption is qualitatively matched by the model [37]. The short range "first layer" enhancement [21] is explained by the EM enhancement in the narrow grooves, the long range enhancement by surface plasmon polariton resonances at the smooth parts of the surface between the grooves [37].

Assessing the arguments of refs. [12,15,36,37] for a model of SERS active sites in pores, active by local electromagnetic resonance, we think two points are well substantiated by experimental results: (1) porosity of the cold deposited films and (2) activated migration of pyridine into the pores. In contrast, there is no experimental observation indicating strong electromagnetic enhancement within the pores. The arguments are based only on calculations for highly idealized structures, the optical constants of silver being those of well crystallized silver. The results depend on the idealizations - in one case the maximum enhancement is at the "bottom" of the "pores" [12], in the other case at the "mouth" of the "pores" [37]. In the case of the grating structure, the calculations of Albano et al. [12] and of Pettinger (private communication) are in disagreement.

The hypothesis that SERS active sites might be sites of atomic scale roughness, which by definition [17] exists also within the porosity, was discarded on the ground of two experiments by Wood [32] and by Seki [35] where SERS of pyridine was not found for small thicknesses (< 150 Å [32] or smaller than 10 monolayers [35]) of cold deposited silver on "smooth silver". Nevertheless, SERS of ethylene was observed for silver films, 30 Å thick, deposited at 120 K on a polished copper substrate [40]. Experimental evidence for SERS by

"chemical enhancement" in the presence of steps, of surface defects and of only 20 Å of "cold deposited" silver on "smooth silver" has been reviewed in [16].

Most researchers in SERS (also Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15]) do agree that there are at least 2 contributions to the overall enhancement, a "classical" electromagnetic one and a "chemical" one [1]. The "chemical contribution" by CT excitations between metal and adsorbate is now well documented by experiments ([26] and references therein) (see also section 2).

An experimental test of the contribution of the electromagnetic field enhancement to the overall enhancement should be possible for an adsorbate with low "chemical enhancement". Such an adsorbate is physisorbed oxygen, as will be shown in the next section. It is probably "self-blocking", as described in section 5.

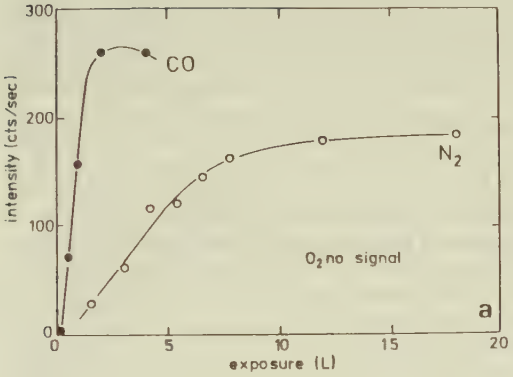
4. Raman spectroscopy of CO, N_2, and O_2 physisorbed in porous silver and copper films

The relative Raman cross sections of gaseous CO, N_2, and O_2 are 0.9 : 1 : 1.2, the absolute cross section of N_2 is $(2.6 \pm 1) \times 10^{-31}$ cm^2/sr at 5145 Å [41] – the stretch frequencies are at 2143, 2330, and 1556 cm^{-1}, respectively [42]. Classical EM enhancement is not chemically specific for comparable coverages or comparable weakly adsorbed quantities of CO, N_2, and O_2 in the pores, one should therefore expect comparable Raman intensity.

Oxygen may exist as "physisorbed" or "chemisorbed" dioxygen or as "atomic" oxygen on silver surfaces. The transition from physisorbed O_2 (adsorbed at ca. 30 K) to chemisorbed O_2 and to dissociated oxygen has been observed by ultraviolet (UPS) and X-ray (XPS) electron spectroscopy [18] for temperatures above 40–70 K. The transition from chemisorbed O_2 to atomic

Table 1
O–O stretch frequency of dioxygen adsorbed on various silver surfaces at various temperatures and O–Ag stretch frequency after dissociation of dioxygen

Surface	T(K)	Method	Frequency (cm^{-1})	
O_2/Ag "cold" film	20	EELS	1545 [44]	"Physisorbed O_2"
O_2/Ag(110)	100–113	EELS	640 [45]	"Chemisorbed O_2"
			628 [46]	
O_2/Ag "cold" film	125	SERS	697 [43]	"Chemisorbed O_2"
			1053 [43]	
O/Ag(110)	300 [45]	EELS	325 [43]	"Atomic O"
	> 193		324 [46]	
O/Ag "cold" film	200	SERS	335 [43]	"Atomic O"



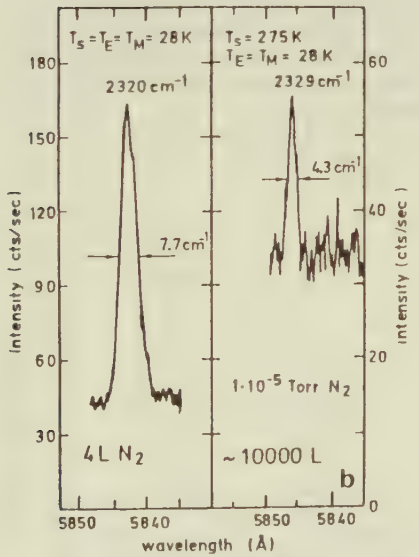


Fig. 2. (a) Peak intensity of the Raman bands of CO and N_2 adsorbed on cold deposited thick (~ 2000 Å) silver films versus exposure. For CO: $T_s = T_E = T_M = 33$ K, for N_2: $T_s = T_E = T_M = 29$ K. $\lambda_L = 514.5$ nm, ca. 50 mW incident power. No signal in the range of 1400–1600 cm^{-1} was observed in the case of O_2 exposure. (b) Raman spectra of a silver film, deposited at $T_s = 28$ K, and exposed at $T_E = 28$ K to 4 L N_2 and a silver film, deposited at $T_s = 275$ K and exposed at $T_E = 28$ K to about 10^4 L N_2.

oxygen has also been observed by SERS [43]. The stretch vibration of physisorbed O_2 on silver was found at 192 meV or 1545 cm^{-1} by electron energy loss spectroscopy (EELS) [44]. The relevant data on the stretch vibration of adsorbed dioxygen and the O–Ag vibration of adsorbed atomic oxygen are compiled in table 1.

Fig. 2a gives the peak intensities of the SERS signals of porous silver films deposited at $T_S = 29$ K or 33 K and exposed to CO and N_2 at $T_F = 29$–33 K and measured at $T_M = 29$–33 K as a function of exposure. (Throughout this paper, all pressures and exposures are given in uncorrected gauge readings.)

The details on the line shapes and positions of the C–O stretch band will be given elsewhere [47], they are not relevant for the present discussion. An example of the observed N_2 SERS band is given in fig. 2b. The N_2 band at 2320–2321 cm^{-1} does not shift with exposure upto 20 L. The halfwidth is about 8 cm^{-1}. Under static N_2 gas pressure of 10^{-6} Torr it shifts 2–3 cm^{-1} upwards. The Raman band of N_2 condensed on a compact Ag film is at 2329 cm^{-1} (see fig. 2b, right). Our results for CO and N_2 are at variance with those of Moskovits and DiLella [48], who observed a much higher SERS intensity for CO compared to N_2 as well as those of Schmeisser et al. [31] who reported a charge transfer excitation for CO, but none for N_2 adsorbed to "SERS active" silver films, though the energy of the affinity levels of CO and N_2, both the free molecules and upon adsorption on silver are in near agreement [50]. The reasons for these discrepancies are unknown.

The most important result in our context is the complete absence of an O_2

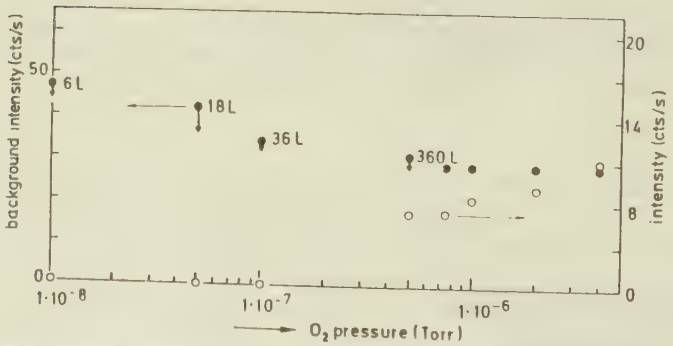


Fig. 3. Variation of the intensity of the inelastic background (full points) and the peak intensity of the O_2 stretch band at 1540–1550 cm^{-1} (open circles) during exposure of a cold deposited ($T_S = 37$ K) film to O_2 at $T_F = 37$ K. All measurements at $T_M = 37$ K. Static O_2 gas pressure during data aquisition is given on the abscissa, time integrated exposures are given near the peaks. Vertical arrows denote decrease of background during aquisition of a spectrum (see fig. 4a, spectrum at 1×10^{-7} Torr). $\lambda_L = 514.5$ nm, 50 mW.

Raman band for exposures up to at least 100 L (see fig. 3) in the range around 1545 cm $^{-1}$, where it had been observed by EELS after exposure of a cold deposited film to 0.8 L O_2 at 20 K [44] (see table 1).

The results of O_2 exposure at static pressures of different individual cold deposited silver films are given in figs. 3 and 4. The inelastic background intensity drops considerably during exposures between 0 and 36 L and a weak

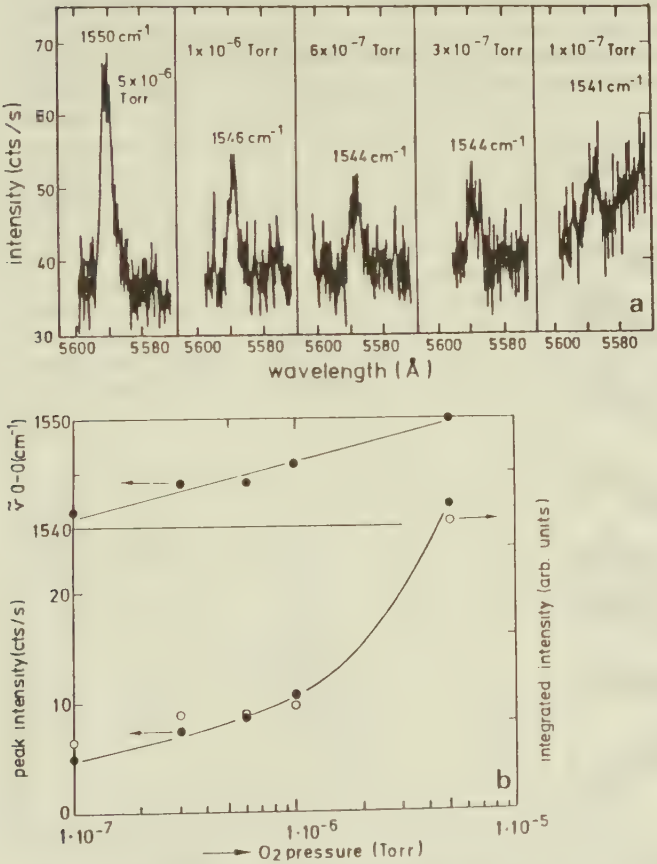


Fig. 4. (a) Raman spectra of a silver film (T_s = 33 K) exposed at T_1 = 33 K to static O_2 pressures. Development of the O_2 Raman band. λ_L = 514.5 nm, ca. 50 mW. (b) Line position, peak intensity (full points) and integrated band intensity (open circles) evaluated from the spectra in (a).

stretch signal between 1540 and 1550 cm $^{-1}$ eventually appears between exposures of 36 and 360 L at increasing O_2 pressure, see fig. 3. Other examples of the O_2 stretch band spectra, intensities and line positions at different static O_2 pressures are displayed in fig. 4. In contrast to the missing signal from physisorbed O_2 at exposures up to at least 100 L (figs. 2a and 14), a signal of dissociated oxygen around 335 cm^{-1} is already observed at low exposures, but does not increase with increasing exposure above 5 L (see fig. 5). A signal in the range of 700 and 1000 cm $^{-1}$ indicative of chemisorbed oxygen (see table 1) was never observed at these low temperatures – in agreement wit the results of photoemission [18].

The failure to observe a Raman signal of physisorbed O_2 at exposures below 100 L could be caused by the following possibilities:

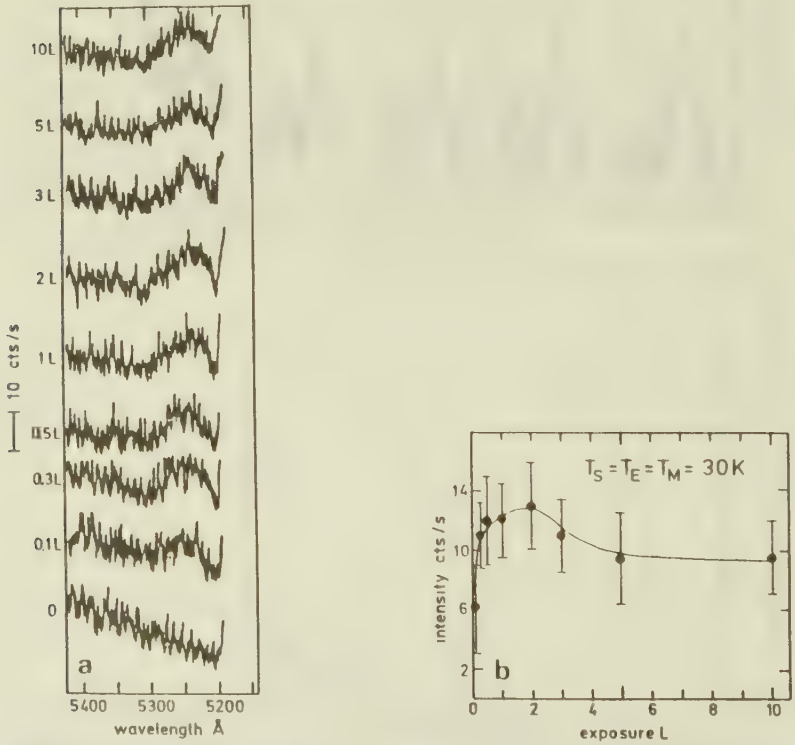


Fig. 5. (a) Raman spectra of a silver film, deposited at T_S = 30 K and exposed to 0.1–10 L O_2. (b) Raman intensity at a Stokes shift of 335 cm^{-1} as function of exposure to O_2.

(a) Compared to CO and N_2, the sticking of oxygen to silver at $T_I \sim 30$ K is negligible.
(b) Oxygen does not enter the porosities.
(c) Oxygen is present within the pores, but only in dissociated form.

All these possibilities can be excluded:

(a) When a "compact" silver film, deposited at T_S = RT (room temperature) is cooled to 30 K and exposed at $T_I = 30$ K to oxygen, the intensity of a photoelectron spectrum of physisorbed oxygen saturates already after an exposure of 3 L [18] (see fig. 7). This indicates a high sticking coefficient at 30 K. Multilayer condensation of O_2 on such a "compact film" at $T_E = 30$ K already starts at a pressure of 10^{-7} Torr, as observed by an increase in the elastically scattered light. The quantity of desorbed Xe, N_2, and O_2 from cold deposited Ag after exposure of 1 L is of the same order of magnitude, see fig. 6. In this case, all films were deposited at $T_S = 40$ K, and exposed at $T_E = 40$ K, but the film to be exposed to O_2 was annealed before exposure to 104 K in order to avoid the complications due to dissociation of O_2 (see discussion and point (c) below). Annealing to 104 K does not yet close the pores [12,13].

(b) The porosity of cold deposited silver films was demonstrated by exposing them to Xenon and subsequent photoelectron spectroscopy (UPS) and thermodesorption spectroscopy (TDS) [12,13]. Whereas TDS proved that Xenon was adsorbed at low exposures, an UPS spectrum was only observed at comparatively high exposures, because at low exposures most of the adsorbed Xe is "deeper" inside the film than the escape depth of the photoelectrons (for

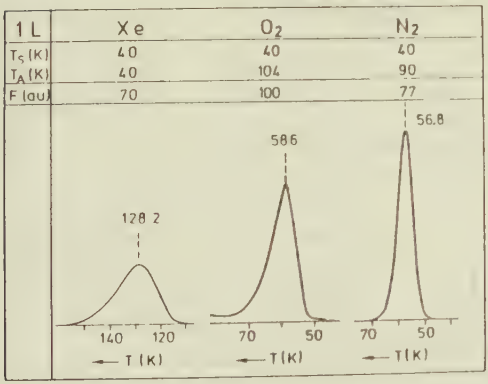


Fig. 6. TDS spectra of Xe, O_2 and N_2 from 3 silver films, deposited at $T_S = 40$ K and exposed to 1 L of Xe, O_2 and N_2 at $T_E = 40$ K, respectively. Films to be exposed to O_2 and N_2 were annealed before exposure to $T_A = 104$ and 90 K, respectively. The time integral F of the mass spectrometer signal is given in the same arbitrary units for all three gases.

about 9 eV kinetic energy of the Xe $5p_{3/2}$ photoelectrons about 20 Å). In order to obtain the same Xe $5p_{3/2}$ intensity for a $T_s = 30$ K film than for a $T_s = 300$ K film, the $T_s = 30$ K film must be exposed to Xe about 20 times more than the $T_s = 300$ K film (see fig. 10 in ref. [16]). Hence, the "roughness factor" for our $T_s = 30$ K film of about 2000 Å thickness is about 20. This is in reasonable agreement with the measurement of the surface area of copper films deposited at $T_s = 90$ K [14], from which one may deduce a roughness factor of about 10 for a Cu film of 600 Å thickness. Provided that the sites of ASR are evenly distributed over the entire film surface, the great majority of them would be "out of direct sight" for a beam of molecules directed towards the film.

The examples for UPS (fig. 7) and TDS (fig. 8) of cold deposited silver films exposed to O_2 show the analogous case to Xe exposure, which proves that oxygen enters the "pores". The decrease of the temperature of maximum desorption with the annealing temperature T_A indicates the eventual annealing of the porosity. The absent desorption peak in the first desorption cycle of a freshly deposited film (spectrum a in fig. 8) is caused by the dissociation of O_2, see below.

The roughness factor deduced from the UPS measurements of physisorbed O_2 in fig. 7 is again of the order of 20. The higher intensity above 50 L exposure for the $T_s = 30$ K film compared to the compact film means that there are more adsorption sites for O_2 within the escape depth of 20 Å. This is plausible.

(c) The Raman spectra in fig. 5 and the spectrum number a in fig. 8

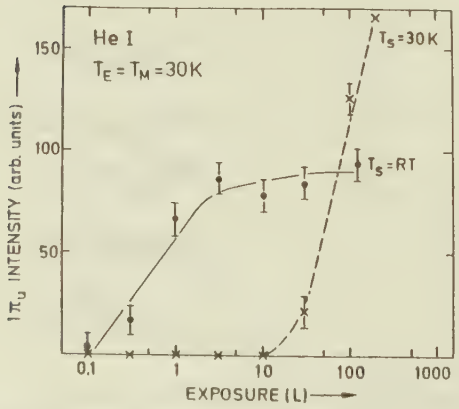


Fig. 7. Intensity of the HeI photoemission $1\pi_u$ band of physisorbed O_2 on silver films versus O_2 exposure at $T_E = 30$ K. Measurements performed at $T_M = 30$ K, for two films, deposited at $T_s = RT$ (room temperature) and $T_s = 30$ K. The intensity is normalized with respect to the Ag 4d band intensity of the unexposed films. (From ref. [18].)

indicate that at least a fraction of the adsorbed O_2 dissociates. Physisorbed O_2 desorbs between 40 and 70 K, whereas atomic oxygen apparently does not desorb below RT. (On Ag(110), atomic O desorbs at about 500 K [45] or 583 K [46], subsurface oxygen not below 723 K [46].) The saturation of the Raman signal of atomic oxygen at O_2 exposures above 5 L (fig. 5), the observation of an UPS spectrum of physisorbed O_2 already at exposures of 20 L (see fig. 7 and [18]) and the formation of an oxygen monolayer not below 50 L (see fig. 7) show that only a fraction smaller than 10% of a monolayer of O_2 dissociates.

As a further check of the limited O_2 dissociation we compared the quantity of O_2 desorbed from a "compact" film deposited at T_s = RT and from several freshly deposited films at T_s = 40 K, after various exposures to O_2 (see fig. 9). Note that for every exposure between 1 and 100 L a fresh film was deposited.

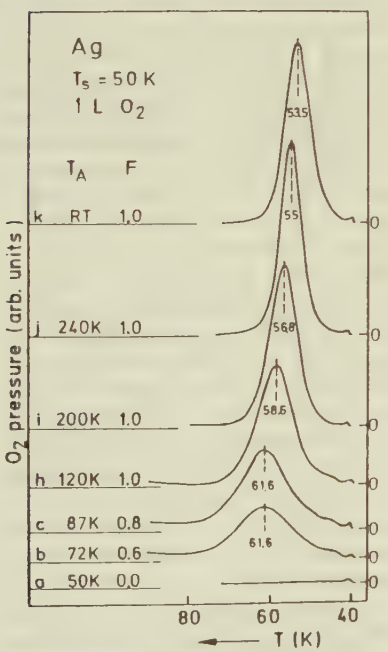


Fig. 8. Sequence of thermodesorption spectra b–k (d–g not displayed) after exposing a ca. 2000 Å thick silver film, deposited at T_s = 50 K to 1 L O_2 at T_r = 40 K. The highest temperatures T_A reached in earlier thermal desorption cycles after an exposure to 1 L O_2 are given to the left of the spectra. The first thermodesorption spectrum a shows no desorption of O_2 after the first 1 L exposure due to complete dissociation of the oxygen (see text). The time integral F of the mass spectrometer signal is given in arbitrary units to the left of the spectra.

These results indicate that the first adsorption after exposure of less than 5 L of the porous films is dissociative (for a film deposited at $T_s = 40$ K) but that adsorption at higher exposures (> 5 L) or subsequent exposures (fig. 8) leads to physisorbed O_2. This is in agreement with the results in fig. 5.

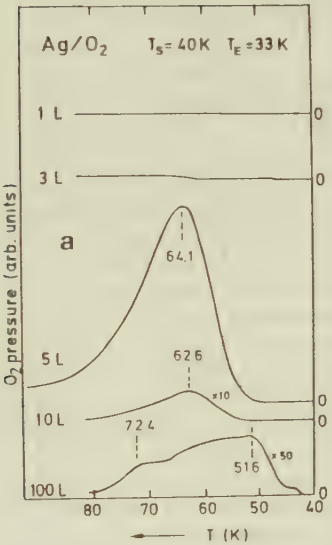
The temperature of O_2 desorption from the films deposited at 40 K (ca. 64 K after 10 L exposure, see fig. 9a) is considerably higher than 53.5 K for a room temperature annealed film (see fig. 8), than 44 K for a Ag(111) surface and a film deposited at RT, and than 37–40 K for O_2 multilayer desorption [72]. This is probably due to the O_2–silver coordination being different from that of O_2 on an atomically smooth surface and perhaps also due to diffusion (out of the pores) limited desorption. Only the desorption structure near 51.6 K (see fig. 9a) after 100 L exposure may be due to O_2 physisorbed at the "outer surface" or the "mouth of the pores". This is in agreement with the independent estimate above of the full coverage of the "internal surface" of the "filling of the pores" only above 50 L O_2 exposure. Again we reach the conclusion that less than 10% of a monolayer of O_2 dissociates [51].

In summary: Physisorbed O_2 resides within the "pores", but yields a Raman signal, which is at least 50 times smaller than that of CO and N_2 (as inferred from the CO and N_2 intensities of about 200 counts/s (fig. 2a) and the noise of about 4 counts/s (fig. 4a). At $T_F \approx 30$–40 K, the signal of physisorbed O_2 is submerged in the noise up to exposures above 100 L, where monolayer formation is certainly complete.

If monolayer formation of O_2 or "filling of the pores" is complete only at exposures of about 50 L and if, according to the results of fig. 6, O_2 and N_2 have similar sticking coefficients at $T_F \approx 30$ K, why does the SERS intensity of CO and N_2 saturate at exposures of 3–8 L (see fig. 2)? In our opinion, this may reflect the fact that only a fraction (of the order of 1–10%) of the adsorption sites at the surface of the porous film are sites of ASR [16]. Note that according to ref. [16] the existence of "SERS active sites" of ASR is only one of the necessary conditions for SERS. Another condition is that the affinity levels of the adsorbates must allow a resonant charge transfer. We will present a tentative explanation for the absence of SERS of O_2 in the next section.

Qualitatively the same results were obtained for CO, N_2, O_2 on cold deposited copper films (see fig. 10). The intensity of the integrated CO stretch band near 2104 cm^{-1} saturates at exposures near 5 L. N_2 displays a double Raman band near 2285 and 2110 cm^{-1}, saturating at about 10–15 L exposure. In contrast, oxygen exposure did not yield any Raman signal in the wavenumber range 700–2200 cm^{-1}, only a structure below 700 cm^{-1}, assigned to a small fraction of atomic oxygen. According to UPS data of Schmeisser and Jacobi [52], O_2 is physisorbed on Cu below 70 K, only being transformed into chemisorbed O_2 at about 70 K.

TDS proved that N_2 and O_2 had adsorbed on the copper films – the difference in coverage after the same exposure not exceeding one order of



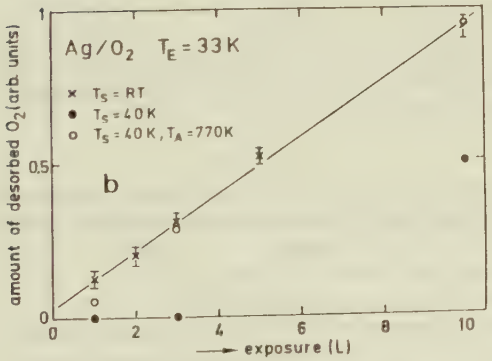


Fig. 9. (a) Thermodesorption spectra of five freshly deposited (T_S = 40 K) ca. 2000 Å thick silver films exposed to 1, 3, 5, 10 and 100 L oxygen at T_T = 33 K. The arbitrary units of O_2 pressure are slightly different for the 5 L spectrum – therefore this spectrum is not considered in (b). (b) Quantity of O_2 desorbed from a "compact" film, deposited at T_S = RT for 5 exposures to O_2 (crosses) and from 3 different freshly deposited (T_S = 40 K) films exposed to 1, 3 and 10 L O_2, respectively, before (solid circles) and after annealing to T_A = 770 K (open circles).

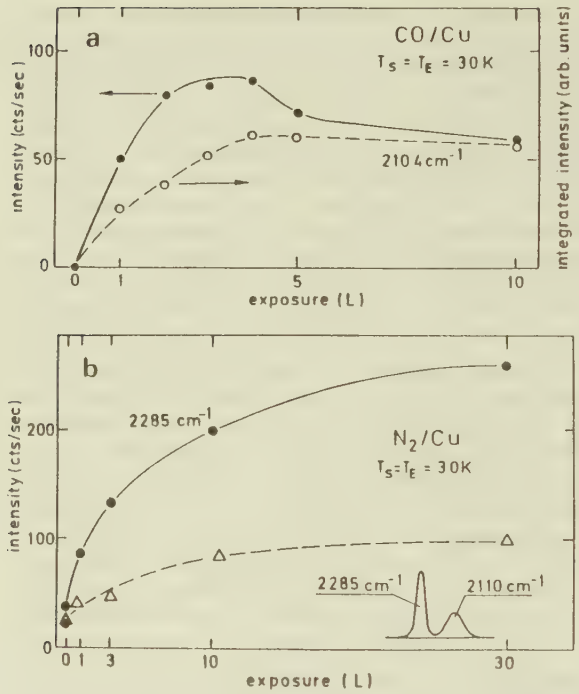


Fig. 10. SERS intensities of cold deposited ($T_S = 30$ K) copper films, exposed at $T_E = 30$ K. $\lambda_L = 647.1$ nm, ca. 100 mW. (a) Peak (solid circles) and integrated (open circles) intensity of the C–O stretch band at 2104 cm^{-1} versus CO exposure. (b) Peak intensity of the Raman bands at 2285 cm^{-1} (solid circles) and 2110 cm^{-1} (open triangles) versus N_2 exposure.

magnitude. The lower desorption temperature after annealing, recooling and reexposing the copper films demonstrates that also for copper films N_2 and O_2 enter into the "pores".

5. The influence of oxygen postexposure on SERS of pyridine and ethylene

When a porous film already exposed to species A is postexposed to species B, the "localized EM resonance" model would predict 3 possibilities. Either the pores are already "filled" by species A, species B cannot "penetrate" and therefore is not observed by Raman scattering. Or, species B replaces species A, or, there is still "free space" for B, then also SERS signal of B should be

observed. We have tested the third case for two samples:

(a) A cold deposited silver film (T_s = 32 K) was exposed to 10 L of ethylene (C_2H_4). (For a film with T_s = 120 K, Pockrand [53] obtained saturation of SERS of ethylene at about 10 L exposure.) Subsequent exposure to O_2 at T_E = 32 K diminished SERS of ethylene considerably – for the C–C stretch mode ν_2 and the CH scissor mode ν_3 to only 5% of the original intensity after 3 L of O_2, see fig. 11a. No new lines appeared in the range of ν_7 to ν_2 (ca. 900 to 1700 cm^{-1}) and in the range of the C–H stretch vibrations. The only change apart from the intensity of the C_2H_4 Raman bands was the appearance of a structure similar to that in fig. 5, of similar intensity, which we assign to atomic oxygen. Preexposure of a $T_s \approx 30$ K film to 2 L of oxygen and postexposure to C_2H_4 yielded only a relatively weak Raman signal of C_2H_4, demonstrating that the sequence of exposure to C_2H_4 and O_2 is not decisive (of course, the effect is better demonstrated by preexposure to C_2H_4).

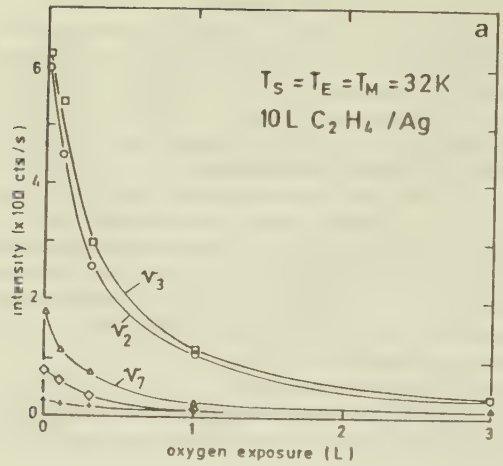
(b) A porous copper film (T_s = 120 K) was exposed of 1 L of pyridine. The pyridine breathing mode (at ~ 1010 cm^{-1} [9]) intensity falls by a factor of 30 after 3 L exposure to O_2, see fig. 11b. No features appeared apart from a low frequency band assigned to atomic oxygen.

So, there is no SERS of O_2 after the first 3 L of O_2 dissociated, as discussed in the last section, and SERS of pyridine and ethylene is nearly completely quenched with only 3 L of O_2. In every case, the surface coverage of pyridine, ethylene or oxygen is of the order of 0.1 monolayers. Qualitatively the same results were obtained for a T_s = 120 K silver film, preexposed to pyridine and postexposed to O_2 as well as for a copper film (T_s = 120 K) preexposed to ethylene and postexposed to O_2.

We may safely exclude that a small fraction of a monolayer of oxygen changes the classical electromagnetic resonances in such a drastic way. This explanation is also ruled out by the fact that the intensity of the C–H vibration of C_2H_4 at 2998 cm^{-1} does barely change (see fig. 11a).

A chemical reaction between oxygen and ethylene at temperatures below 170 K and especially at $T_E \approx 30$ K is ruled out by the TDS results in fig. 12. The desorption peak of C_2H_4 "in" porous films at ca. 112 K is only shifted to ca. 154 K by the postexposure to 2 L O_2. The integrated quantities of desorbed C_2H_4 are within an error margin of 6 9% independent from the postexposure to O_2. This demonstrates that (atomic) oxygen does not react with C_2H_4, but only raises the desorption temperature by about 30 K. Our result is in qualitative agreement with the observation that atomic oxygen on Ag(110) strongly promotes adsorption of ethylene at $T_i \approx 113$ K, but that ethylene does not react with oxygen at these low temperatures [54] but only above 330 K [55].

The observed intensity variations of the ethylene SERS bands with O_2 exposure resemble those of pyridine adsorbed at silver electrodes when the potential is made more anodic [24]. In this case, Cl^- ions are contact adsorbed at the silver surface, and the electron affinity level of pyridine is shifted to



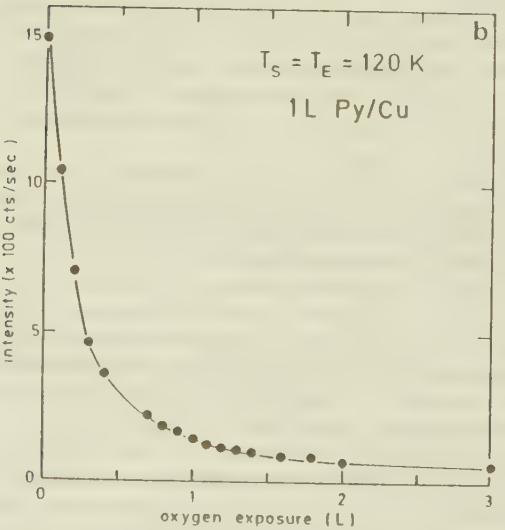


Fig. 11. (a) Variation of the peak intensity of the Raman bands of the ν_2, ν_3, ν_7, and the C–H vibration at 2970 cm^{-1} (diamonds) and 2998 cm^{-1} (crosses) of a silver film (T_S = 32 K) exposed to 10 L C_2H_4 at T_E = 32 K versus post-exposure to O_2. (b) Variation of the peak intensity of the 1010 cm^{-1} Raman band (total symmetric breathing vibration) of a copper film (T_S = 120 K) exposed to 1 L of pyridine at T_E = 120 K versus postexposure to O_2.

higher energy with respect to the Fermi level of silver, thus tuning the affinity level out of resonance with the laser photons [26].

Consequently, we tentatively explain the results of fig. 11 (already briefly mentioned in ref. [16]) and of the last section thus: The Raman signal of C_2H_4 and C_6H_5N originates from molecules at special sites of ASR [16], mostly situated within the porous structure. O_2 adsorbed at these sites (which themselves are stable at ca. 30 K) [51] dissociates whereas it is physisorbed at the majority of surface sites. Preadsorption of C_2H_4 or C_6H_5N at these sites does not prevent dissociation of oxygen at these sites upon O_2 postexposure.

Atomic oxygen at these sites is partly or fully negatively charged (an indication is the increase in work function [18]). Hence it will tune molecules adsorbed at these sites out of resonance – analogous to the situation at a silver electrode surface. In this sense, O_2 is "self-blocking" because under the

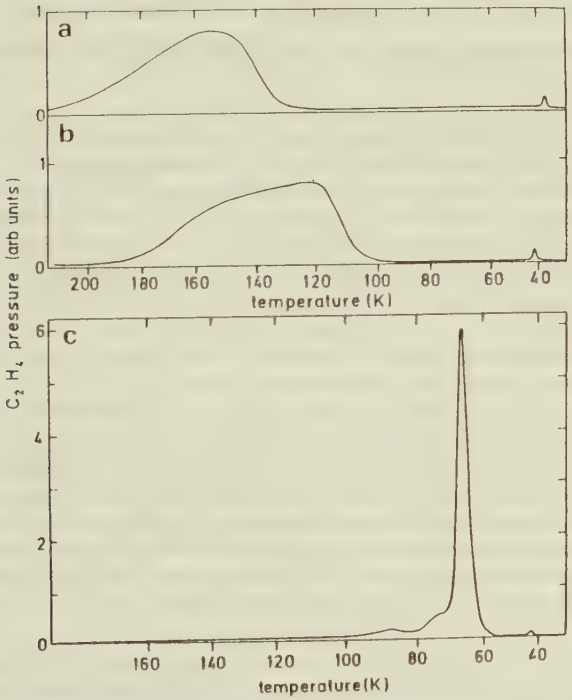


Fig. 12. Thermal desorption spectra of silver films for mass 27 ($C_2H_3^+$). (a) $T_s = T_E = 30$ K, 10 L C_2H_4, 2L O_2. (b) $T_s = T_E = 30$ K, 10 L C_2H_4. (c) $T_s \approx 290$ K, 10 L C_2H_4, $T_E \approx 30$ K.

conditions of $T_s \approx T_i \approx 30$ K it dissociates at the special SERS active sites existing at $T_s \approx 30$ K for silver [51] and at $T_s \approx 130$ K for Cu.

The "blocking" of SERS active sites of ASR by dissociated oxygen may also account for the absence of SERS of pyridine on oxygen contaminated coldly deposited aluminum films, as pointed out in ref. [56]. Active sites of atomic scale roughness in chemisorption of oxygen on Al films have also been observed by chemiluminescence [57].

The postulated blocking is analogous to the quenching of SERS from silver electrodes by a small fraction of a monolayer of non-noble-metal atoms [58–63]. The first demonstration of "SERS activation" by 1.3 monolayers of Ag deposited on Au was reported by Loo and Furtak [64]. A recent experiment by Gao and Lopez-Rios [65] on cold deposited silver films show that SERS of pyridine is strongly reduced by Pd submonolayer coverages, and a partial reenhancement is obtained by subsequent deposition of less than a silver monolayer. This is in line with our reasoning on the nature of active sites [16].

6. Comparison of the Raman signal of O_2 physisorbed on "porous" and on "compact" silver films

Pockrand and Otto [38] had observed an irreversible annealing of the "SERS activity" of cold deposited silver films at temperatures about 150 K. The porosity (as well as a large majority of ASR sites and bulk defects) is annihilated in this range, Albano et al. [12] assign the loss of SERS activity to the loss of pores and consequently to the loss of local electromagnetic resonance enhancement. The possibility that an annealed film could display a higher EM enhancement but have less [16] or nearly no "active sites" was not considered by Albano et al. [12]. As shown in section 3, the "chemical enhancement" of physisorbed oxygen is at least 50 times lower than that of pyridine, CO, and N_2, probably by "self-blocking" (section 5).

Physisorbed oxygen is therefore an ideal probe for EM resonances. Its adsorption under constant O_2 pressure should lead to higher O_2 concentration per apparent area for a porous film (cold deposited), because the roughness factor (ratio of real surface area to the apparent area) is higher for a porous film, provided the adsorption isotherm does not depend on film structure nor on the surface concentration of atomic oxygen (the latter point can only play a role to up to 2 adsorbed monolayers). The higher degree of atomic scale roughness of the porous films probably will lead to higher coverage of the porous film.

The SERS signal of pyridine adsorbed after 1 L exposure of a silver film deposited at 120 K decreased by at least a factor of 100 after annealing to 270 K, recooling to 120 K and reexposing to 1 L pyridine [38]. In the sense of the arguments of Albano et al. [12] one should therefore expect for "SERS of

physisorbed oxygen" at least 2 orders more intensity for adsorption on a cold deposited porous silver film compared to a "compact" room temperature deposited film.

This experiment was performed by depositing two thick silver films (ca. 2000 Å, deposition rate ca. 10 Å/s) onto the same copper substrate. The first film (the "compact film") was deposited at room temperature – then the substrate was cooled down within 30 to 40 min to 30 K and a second silver film (the "porous film") was deposited. During this second deposition, additional deposition on the first film was excluded by silver vapour beam apertures. The relatively short cooling time of the first film and a pressure below 2×10^{-10} Torr prevent its contamination. (No Raman signal of contaminants, for instance of carbon, was detected during the time of cool-down.) Immediately after formation of the second film, both films were exposed to static O_2 pressures between 5×10^{-8} and 5×10^{-5} Torr, and spectra around 1550 cm^{-1} (see figs. 13 and 4a) were recorded, each within about 5 to 6 min. Spectra of both films were recorded in turn – by adjusting one or the other film into the laser focus.

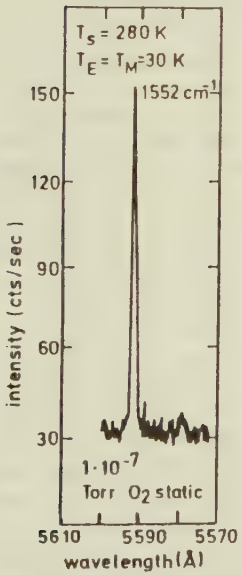


Fig. 13. Raman spectrum of a "compact" silver film, deposited at 280 K, cooled to $T_E = 30$ K and exposed to a pressure of 1×10^{-7} Torr O_2 (integral exposure during recording of the spectrum is around 360 L).

The Raman band of physisorbed oxygen on the "compact" film is at 1552 cm^{-1} and narrower than that from the porous films (see figs. 13 and 4a). The peak and integrated intensities of the physisorbed oxygen bands as function of exposure and static O_2 pressure are given in fig. 14. Contrary to the expectations on the basis of the "localized EM resonance" model, the signal from the "compact film" is clearly stronger. Above 10^{-7} Torr O_2, where a signal from the "porous film" is observed, the integrated intensity from the "compact" film is at least 3 times stronger than that from the "porous" film. As already discussed in section 3, slow growth of O_2 multilayers start at pressures of about 10^{-7} Torr.

7. On electron photon coupling and electromagnetic enhancement of silver films

The electromagnetic enhancement of a $T_s = 120$ K silver film was estimated as 10^2–10^3, provided this factor is not shared with an additional enhancement mechanism (see section 2). The results in section 6 indicate a stronger EM enhancement for a room temperature deposited silver film compared to a film deposited at 30 K. This corroborates the results of ref. [9]. Ertürk et al. [9] observed that the Raman intensity of pyridine adsorbed at "non-SERS-active sites" grows with the deposition temperature T_s of copper films. This was attributed to increasing EM enhancement with increasing deposition temperature (120 to 250 K).

Ertürk et al. [9] also found the loss of the short range SERS signal at active sites at high T_s – corroborating the irreversible annealing of the "SERS activity" of cold deposited silver films [38]. This annealing probably reflects the loss of "chemical enhancement" by a loss of sites of ASR [38], which occurs when the porosity is annealed. When there is no or little "chemical enhancement", as for physisorbed O_2, or for pyridine not adsorbed at "active sites" [9], one observes the increase of EM enhancement by annealing the porosity, defects and sites of ASR, as already conjectured in ref. [66].

The increase of EM enhancement with T_s or T_A may be explained thus: It is usually accepted that the EM enhancement should be approximately proportional to $\epsilon_2^{\,4}$ (or at least to $\epsilon_2^{\,2}$) (reviewed in ref. [1]) where ϵ_2 is the imaginary part of the frequency dependent dielectric constant. Low temperature deposited silver films contain more defects, where electron photon coupling is stronger than in well crystallized silver. (For details on the optical and electrical transport properties of cold deposited silver films see ref. [1].) ϵ_2 will increase with the concentration of defects. For a porous film ϵ_2 is comparatively high, EM enhancement comparatively low. At higher temperatures, when pores are no more formed or have been annealed, but the film is still "macroscopically" rough, EM enhancement is higher than on a "SERS active" porous film. Further experiments are planned to check this.

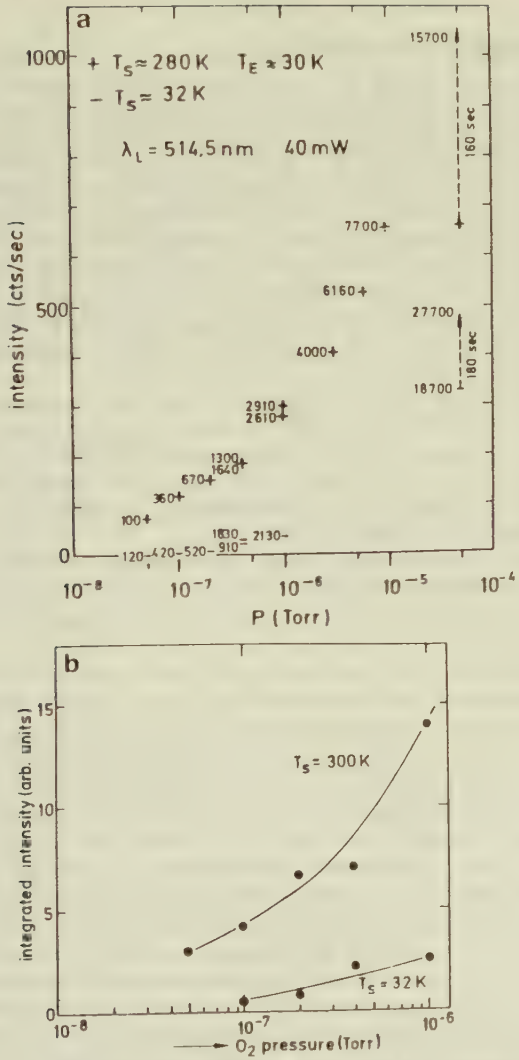


Fig. 14. (a) Peak intensity of the Raman band of O_2 physisorbed at $T_E = 30$ K on a "compact" (deposited at $T_s = 280$ K) (crosses) and a "porous" silver film ($T_s = 32$ K) (horizontal bars) versus static O_2 pressure. The approximate integral O_2 exposures during recording of the bands are indicated next to the crosses ($T_s = 280$ K) and bars ($T_s = 32$ K) of peak intensities. At 5×10^{-5} Torr, the spectrometer was set to the center of the Raman band near 1552 cm^{-1} and the intensity increase due to the growing condensed film recorded, for the "compact film" during 160 s (from ca. 7700 to 15 700 L) and for the "porous film" for 180 s (from 18 700 to 27 700 L). Slow multilayer growth starts at 10^{-7} Torr static O_2 pressure. (b) Analogous to (a) but integrated intensities of the Raman band of physisorbed O_2.

8. Summary of main conclusions, comments

Cold deposited "SERS active" silver films are porous [12,13] – for our special films, deposited at $T_s \approx 30$ K and about 2000 Å thick, the roughness factor (area to which Xe or O_2 adsorbs with respect to the apparent geometric area) is of the order of 20. At 30 K, CO, N_2, and O_2 adsorb at low exposures first at sites of atomic scale roughness (ASR), the majority of which is inside the "pores". The SER intensity of CO and N_2 saturates, when these sites (of the order of 10% of all surface sites) are covered – the "chemical enhancement" at these sites is at least of the order of 50. Physisorbed O_2 does not and cannot show "chemical enhancement" at these sites (in the $T_s = 30$ K films) because it dissociates there [51]. This "blocking" of active sites of ASR by atomic oxygen explains the quenching of SERS of ethylene and pyridine by postexposure to small quantities (less than 10% of a monolayer) of oxygen and the absence of a Raman signal of physisorbed oxygen. The "blocking" occurs because negatively charged atomic oxygen shifts the affinity levels of adsorbed molecules out of resonance for "photon driven charge transfer resonant Raman scattering". The mechanism is analogous to tuning adsorbates out of resonance by changing the potential of silver electrode [26].

The electromagnetic enhancement of the $T_s = 30$ K films is not sufficient to raise the signal of a monolayer of physisorbed O_2 above the noise level. We are not yet able to give an upper limit for the contribution of EM enhancement to the overall enhancement.

Though a $T_s = 280$ K film is no more porous [12], hence cannot support the hypothetical EM resonances localized in pores and has less surface area, the signal of physisorbed and condensed oxygen is at O_2 pressures between 5×10^{-8} and 5×10^{-6} Torr stronger for the compact film than for the porous film. This means that the hypothetical localized electromagnetic resonance in the pores is weaker (or does not exist at all) than the EM resonance on "compact", but macroscopically rough films. The "active sites" are not the "pores" or "cavities" per se. The enhancement mechanism at active sites is not a "classical" EM mechanisms, as claimed by Albano et al. [12] and Seki and Chuang [15]. All results reported here are compatible with the notion of "SERS active sites", which are sites of ASR (or surface sites near bulk defects), the "chemical enhancement mechanism" there being due to "photon driven charge transfer excitations" [26]. Apparently, with increasing temperature T_s of film deposition or increasing temperature of annealing T_A, the concentration of sites of ASR and bulk defects decreases, leading to a decrease of "SERS active" sites of ASR and to an increase in electromagnetic enhancement [66].

We are aware of the difficulties of identifying the microscopic nature of SERS active sites by preparing stepped and kinked surfaces of silver single crystals [67]. The as yet negative results of Campion and Mullins [67] cast some doubt on the validity of our concept of "SERS active sites" of ASR. (On the

other hand, some results of Campion et al. are at variance with an experiment within our laboratory [23] and our interpretation [23] of the first layer enhancement observed on a stepped Ag(111) surface [68].) To clarify the issue, we will perform further experiments to test the model of SERS active sites. The concept of SERS active sites of ASR [16] is closely related to the concept of SERS from "surface complexes" [69,70] at silver electrode surfaces. In the latter case, the envisioned complexes contain besides silver (ad)-atoms (or ions [63,19]) and the adsorbate also (stabilizing [71]) anions (e.g. Cl^-) – with the exception of the proposed complex $Ag(CN)_3$ [19]. However, at cold deposited silver films, no anions are present, proving that the anions are not always the essential part of a "surface complex". Therefore, we prefer the notion of SERS active sites of ASR.

Acknowledgements

We thank A. Goldmann for a collaboration [13,18], A. Campion, T. Lopez-Rios and H. Seki for preprints, D. Schmeisser and B. Pettinger for private communications, J. Harris and B. Kasemo for bringing ref. [57] to our attention and the authors of ref. [12] for critical discussions.

References

[1] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984).
[2] I. Pockrand, Springer Tracts in Modern Physics 104 (1984).
[3] R.K. Chang, B.L. Laube, CRC Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 12 (1984) 1.
[4] T.E. Furtak, in: Advances in Laser Spectroscopy, Vol. 2, Eds. B.A. Gartz and J.R. Lombardi (Wiley, New York, 1984) p. 175.
[5] A.G. Mal'shukov, in: Chemical Physics of Solvation, Eds. J. Ulstrup, E. Kálmán, R.R. Dogonadze and A.A. Kornyshev (Elsevier, Amsterdam, to be published).
[6] A. Campion, Comments Solid State Phys. 11 (1984) 107.
[7] V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich and Ya.M. Kolotyrkin, in: Advances in Physical Chemistry, Ed. Ya.M. Kolotyrkin (MIR, Moscow, 1982).
[8] H. Metiu and P. Das, preprint: The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy.
[9] Ü. Ertürk, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 131 (1983) 367.
[10] T.E. Furtak and D. Roy, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1301.
[11] T. Watanabe, O. Kawanami, K. Honda and B. Pettinger, Chem. Phys. Letters 102 (1983) 565.
[12] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314.
[13] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Poster at ECOSS-6, York, 1984, and in preparation.
[14] J.A. Allen, C.C. Evans and J.W. Mitchell, in: Structure and Properties of Thin Films, Eds. C.A. Neugebauer, J.W. Newkirk and D.A. Vermilyea (Wiley, New York, 1959).
[15] H. Seki and T.J. Chuang, Chem. Phys. Letters 100 (1983) 393.
H. Seki, T.J. Chuang, J.F. Escobar and H. Morawitz, Surface Sci., submitted.

[16] A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk and C. Pettenkofer, Surface Sci. 138 (1984) 319.
[17] Sites of atomic scale roughness (ASR) for an elemental single crystalline fcc lattice may be defined thus (when changes of lattice parameters by surface reconstruction are neglected): Surface atoms are those atoms whose coordination number (number of nearest neighbour atoms) is less than 12, but whose coordination number may be increased by adding further atoms to the crystal from outside without changing the position of atoms already present. Sites of ASR are given by those surface atoms, whose geometrical configuration with first neighbour surface atoms is different from surface atoms at (111), (100), and (110) surfaces. For a non perfect lattice dislocations, grain boundaries ending at the surface and stacking fault boundaries in the surface layer provide sites of atomic scale roughness. Further sites of ASR are related with special relaxations of lattice parameters by surface reconstruction. After ref. [1]. See also A. Otto, Phys. Rev. B27 (1983) 5132.
[18] J. Eickmans, A. Otto and A. Goldmann, Surface Sci. 149 (1984) 293.
[19] J. Billmann, G. Kovacs and A. Otto, Surface Sci. 92 (1980) 153.
[20] J. Billmann, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1979).
[21] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 35 (1980) 861.
[22] A. Campion and D.R. Mullins, Chem. Phys. Letters 94 (1983) 576.
[23] C. Pettenkofer and A. Otto, J. Physique 44 (1983) C10-337.
[24] J. Billmann and A. Otto, Solid State Commun. 44 (1982) 105.
[25] A. Otto, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 329.
[26] J. Thietke, J. Billmann and A. Otto, in: Dynamics on Surfaces, Eds. B. Pullmann and J. Jortner (Reidel, Dordrecht, 1984) p. 345.
[27] UPS data of Xe/Ag were obtained in collaboration with A. Goldmann before June 1983 in Duisburg (see fig. 10 in ref. [16]). TDS measurements to probe for the "unvisible" Xe were planned for December 1983 in Düsseldorf. A preprint of ref. [12] was received in September 1983. We had reproduced the TDS data of Albano et al. by January 14th, 1984 (deadline for submission of contributions to ECOSS-6). More data of UPS/XPS and TDS of Xe/Ag have been presented in ref. [13].
[28] H. Seki, Solid State Commun. 42 (1982) 695.
[29] H. Seki, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4412.
[30] Ph. Avouris and J.E. Demuth, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4783.
[31] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Chem. Phys. Letters 87 (1982) 324.
[32] T. Wood, Phys. Rev. B24 (1981) 2289.
[33] T.J. Chuang, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 125.
[34] T.J. Chuang and H. Seki, Phys. Rev. letters 49 (1982) 382.
[35] H. Seki, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 413.
[36] A. Wirgin and T. Lopez-Rios, Opt. Commun. 48 (1984) 416.
[37] T. Lopez-Rios and A. Wirgin, Solid State Commun. 52 (1984) 197.
[38] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 38 (1981) 1159.
[39] I. Pockrand, Chem. Phys. Letters 92 (1982) 514.
[40] A. Bobrov, A.N. Gass, O.I. Kapusta and N.M. Omel'yanovskaya, J. Physique 44 (1983) C10-327.
[41] D.G. Fouche and R.K. Chang, Appl. Phys. Letters 18 (1971) 579.
[42] J. Weidlein, U. Müller and K. Dehnicke, Schwingungsspectroskopie (Thieme, 1982).
[43] C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 135 (1983) 52.
[44] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Phys. Rev. B26 (1982) 4857.
[45] B.A. Sexton and R.J. Madix, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 294.
[46] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
[47] C. Pettenkofer and A. Otto, Surface Sci. 151 (1984) 37.
[48] M. Moskovits and D.P. DiLella, in ref. [49].
[49] R.K. Chang and T.E. Furtak, Eds., Surface Enhanced Raman Scattering (Plenum, New York, 1983).

[50] J.E. Demuth, D. Schmeisser and Ph. Avouris, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1166.
[51] We do not yet understand the surprising fact that one observes a Raman signal from "chemisorbed" dioxygen for films with $T_s = 125$ K at $T_l = 125$ K (see table 1), but none for $T_s = T_l = 30$ K. Maybe, there are special "O_2-dissociating" sites on films of $T_s = 30$ K, which are eventually annealed at higher temperature, whereas some active sites existing at 125 K only transform O_2 into the "chemisorbed" dioxygen, which may be considered a precursor to atomic oxygen. More work is needed to clarify this point.
[52] D. Schmeisser and K. Jacobi, Surface Sci. 108 (1981) 421.
[53] I. Pockrand, Surface Sci. 126 (1983) 192.
[54] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Appl. Surface Sci. 6 (1981) 256.
[55] C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen and R.A. van Santen, J. Catalysis 72 (1981) 364.
[56] T. Lopez-Rios, C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 121 (1982) L541.
[57] J. Harris, B. Kasemo and E. Törnquist, Chem. Phys. Letters 52 (1977) 538.
[58] L. Moerl and B. Pettinger, Solid State Commun. 43 (1982) 315.
[59] B. Pettinger and L. Moerl, J. Physique 44 (1983) C10-333.
[60] J. Kester, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7466.
[61] T.E. Furtak and D. Roy, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1301.
[62] B. Pettinger and L. Moerl, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 29 (1983) 383.
[63] T. Watanabe, N. Yanagihara, K. Honda, B. Pettinger and L. Moerl, Chem. Phys. Letters 96 (1983) 649.
[64] B.H. Loo and T.E. Furtak, Chem. Phys. Letters 71 (1980) 68.
[65] Y. Gao and T. Lopez-Rios, preprints: Quenching and reenhancement of SERS by Pd and Ag submonolayers.
[66] A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann and C. Pettenkofer in ref. [49].
[67] D.R. Mullins and A. Campion, Chem. Phys. Letters 110 (1984) 565;
A. Campion and D.R. Mullins, Surface Sci., to be published.
[68] P.N. Sanda, J.M. Warlaumont, J.E. Demuth, J.C. Tsang, K. Christman and J.A. Bradley, Phys. Rev. Letters 45 (1980) 1519.
[69] B. Pettinger, U. Wenning and D.M. Kolb, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 82 (1978) 1326.
[70] T.E. Furtak and D. Roy, Surface Sci., to be published.
[71] B. Pettinger and H. Wetzel, in ref. [49], p. 293.
[72] J. Eickmans, unpublished results.

7.3 Photoemission study of oxygen adsorbed on coldly deposited silver films /EG083/

Surface Science 127 (1983) 153–164
North-Holland Publishing Company

PHOTOEMISSION STUDY OF OXYGEN ADSORBED ON COLDLY DEPOSITED SILVER FILMS

J. EICKMANS, A. GOLDMANN * and A. OTTO

Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

Received 12 August 1982; accepted for publication 20 December 1982

UPS spectra of coldly deposited silver films differ from those of films deposited at room temperature by electronic states localized at surface defects with an energy about 4.2 eV below E_F. Changes after exposure at 140 K to oxygen only occur in the presence of these defects, demonstrating that oxygen is only adsorbed at defects. Raman vibrational spectroscopy shows that oxygen is adsorbed nominally as O_2^- and O_2^{2-}. Possible assignments of the oxygen related UPS structures are discussed.

1. Introduction

The majority of photoelectron spectroscopic investigations of the electronic structure of clean and adsorbate covered surfaces are made on low index surfaces of single crystals. These surfaces can be better characterized than rough polycrystalline surfaces using the tools of modern surface science. Also, theory is more advanced for smooth surfaces than for atomically rough surfaces, because a meaningful quantum number describing the electronic properties exists only for surfaces with translational symmetry parallel to the surface.

We have made a photoelectron spectroscopic investigation before and after exposure to oxygen, of these previously poorly characterized silver films evaporated at low temperature. Our interests in studying these surfaces are twofold:

(a) The Raman spectrum of many adsorbates, especially from oxygen [1,2], on "coldly deposited" silver films is on the average enhanced by 4 to 5 orders of magnitude with respect to the same adsorbates on single crystalline silver surfaces (refs. [1,3] and references therein). It is now clear that for pyridine adsorbed on Ag about 1–2 orders of the enhancement are due to charge transfer excitations between the Ag metal and adsorbed pyridine [4,5] most

* Laboratorium für Festkörperphysik, Universität Duisburg, D-4100 Duisburg 1, Fed. Rep. of Germany

likely at surface defect sites (sites of "atomic scale roughness" [1,5,6]), which are not available on smooth low index faces. Photoelectron spectroscopy may yield information on the electronic initial states (possibly defect related) from which the charge transfer starts. Only coldly deposited silver films do enhance the Raman spectrum of adsorbates. Films annealed by warming up to room temperature (RT) or those deposited at room temperature have lost this capability. This has been attributed to the annealing of atomic scale surface roughness [7]. Therefore we will compare photoelectron spectra of coldly deposited silver films (this work) and films deposited at room temperature, continuing a recent investigation of room temperature deposited silver films, on which about 3 Å of silver were deposited at 120 K [8].

(b) Oxygen on silver merits interest because of its importance in the catalyzed epoxidation of ethylene [9,10]. Reaction rates increase with decreasing diameter of the catalyzing silver particles [11] illustrating the influence of surface morphology on reaction rate, a fact which becomes quite generally recognized in catalysis [12]. Whereas oxygen adsorption on Ag(110) is fairly well studied (e.g., refs. [13–16]), there is less knowledge about oxygen adsorption on the other low index faces and at defect sites. However, it seems to be generally acccepted that a perfect Ag(111) surface exposed to molecular oxygen at room temperature below 10^{-3} Torr is inert, and adsorption occurs only at defect sites [17], which probably also holds for the Ag(100) face [13].

2. Experiment and results

The UPS experiments with HeI ($\hbar\omega = 21.2$ eV) and HeII ($\hbar\omega = 40.8$ eV) unpolarized radiation were performed with an ESCALAB photoelectron spectrometer (Vacuum Generators Ltd.) pumped by diffusion pumps with intermediate nitrogen cold traps. The base pressure was below 8×10^{-11} Torr. Silver films of about 2000 Å thickness were evaporated with a deposition rate of about 10 Å/s onto a polished copper substrate which could be cooled to 140–150 K. During evaporation, the pressure rose to 5×10^{-10} Torr. The UV radiation was incident at an angle of about 40° with respect to the electron take-off angle and the photoelectrons were collected near normal emission. The energy resolution was set to 30 and 150 meV for HeI and HeII radiation, respectively. In order to obtain reliable values of the work function from the low energy cut off of secondary electrons, the samples were set to a negative potential of about 2 V with respect to the ground potential of the spectrometer.

Fig. 1 shows HeI spectra of a coldly deposited silver film as measured at 140 K, of a silver film deposited at room temperature immediately after deposition and after annealing at room temperature for about 18 h. The weak structure between 2–4 eV below the Fermi energy E_F is caused by the weak intensity (~ 4%) HeI satellite line at 23.1 eV photon energy. This structure is

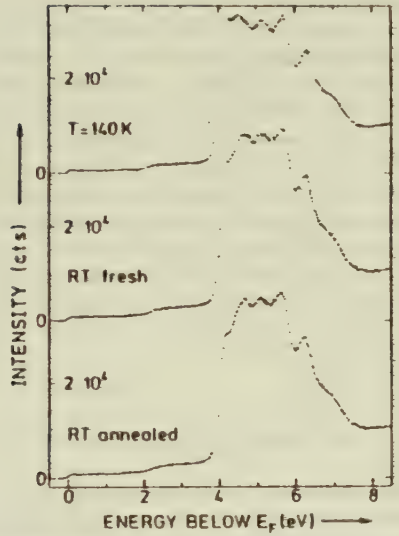


Fig. 1. UPS HeI ($h\omega = 21.2$ eV) spectra of silver films, deposited at 140 K and kept at this temperature (top), immediately after deposition at room temperature (RT) (middle) and after deposition at RT and 18 h annealing at RT (bottom).

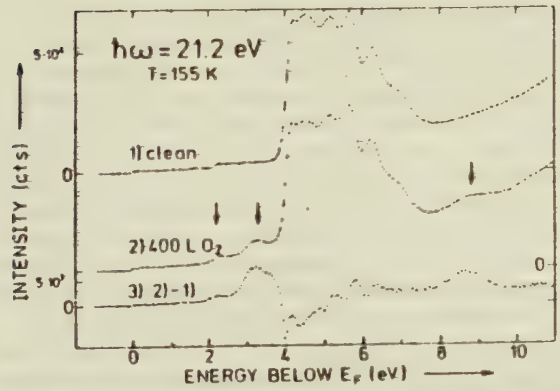


Fig. 2. UPS HeI ($h\omega = 21.2$ eV) spectra of a silver film, deposited at 155 K and kept at this temperature, before and after total exposure to 400 L O_2 and difference spectrum. Zero intensity for the middle spectrum is indicated at the right hand side.

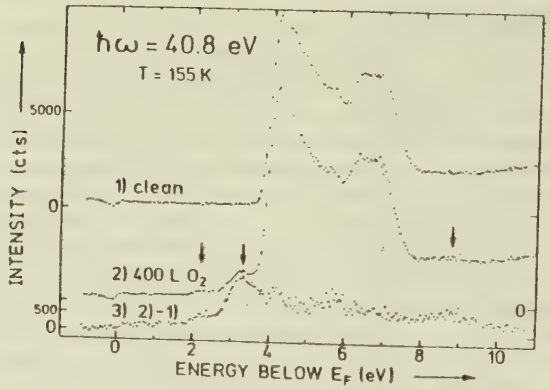


Fig. 3. Like fig. 2, but for HeII ($\hbar\omega = 40.8$ eV).

not present in the HeII spectra and cancels in the difference spectra as discussed below. The work function of the unexposed silver films (as inferred from the energy difference between the observed Fermi edge and the secondary electron cut off, not displayed in fig. 1) was 4.4 ± 0.1 eV and within the error margin neither depended on the sample deposition temperature nor on the annealing conditions.

HeI and HeII spectra of films deposited at 155 K were measured after

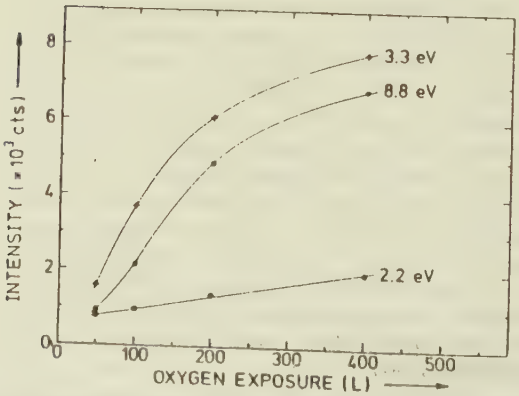


Fig. 4. Amplitude variation with total O_2 exposure of the photoelectron difference spectra at 2.2, 3.3 and 8.8 eV below E_F for a particular Ag film deposited at 155 K and held at 155 K. All parameters except O_2 exposure kept constant.

subsequent exposures to molecular oxygen, adding up to a total exposure of 50, 100, 200 and 400 L (uncorrected ionization gauge reading). The spectra before and after exposure to 400 L O_2 and the difference spectra thus obtained are given in figs. 2 and 3. The development of the structure in the difference spectra at 2.2, 3.3 and 8.8 eV after subsequent exposures to O_2 is given in fig. 4. Only a very small increase of the work function from 4.4 to 4.6 eV was observed after exposure to 400 L O_2. When depositing a silver film at room temperature and cooling it down immediately to about 140–150 K, the difference in the spectra of the unexposed and O_2 exposed silver film was much smaller than in figs. 2 and 3. When a film was annealed for 18 h at RT after deposition at RT and subsequently cooled to 140–150 K, oxygen exposure did not change the UPS spectra to a measurable extent.

3. Discussion

3.1. Unexposed Ag films, surface defects

No drastic difference in the HeI spectra exists between RT annealed and coldly deposited films (see fig. 1), except the intensity change at the upper d-band edge at ≈ 4.2 eV below E_F. These results are thus comparable to those observed after evaporating about 3 Å of silver at 120 K onto a RT deposited silver film [8]. This may indicate that the main difference between the 140 K deposited films and the RT annealed films is a greater density of surface defects for the coldly deposited films. Also, the unchanged work function of 4.4 ± 0.1 eV for all the films investigated suggests that a drastic restructuring of the surface by annealing is unlikely (according to ref. [18] the work functions of Ag (111), (100) and (110) are 4.46, 4.22 and 4.14 eV, respectively).

This point is corroborated by a comparison of the HeII spectra: The spectrum of a coldly evaporated silver film (fig. 3, top) is (except at -4.2 eV) essentially identical to the one taken with 40 eV synchrotron radiation [8] for a RT deposited film. It is very different from spectra from small silver clusters [19,20], because for clusters below 150 silver atoms, the full crystal field splitting of bulk silver d-states as compared to spin–orbit splitting of d-states of silver atoms is not yet developed. This may indicate that the surface of the coldly deposited silver film does not consist of little bumps with less than 150 atoms (corresponding to hemispherical bumps of about 20 Å diameter).

Koch et al. [8] have assigned the extra photoemission observed at the top of the d-band after cold deposition of 3 Å of silver, which was seen most prominently at oblique incidence of 40 eV p-polarized radiation, to localized d-electron states of surface defects. The same interpretation applies to the structure at the upper edge of the d-band in fig. 1 which is weakened by annealing. The amplitude ratio of the structure near 4.2 eV below E_F to the

one at −6.25 eV (which is probably of purely bulk origin because it is least affected by oxygen adsorption – see fig. 2 – and because no surface states are expected there [21]) is 1.25 for the coldly deposited film, 1.08 for the freshly RT deposited film and 1.01 for the RT annealed film. In the work of Koch et al. [8], the change in intensity at 4.2 eV below E_F, after annealing of 3 Å coldly deposited silver, was only 4% (measured at 40 eV photon energy).

A crude estimate on the surface defect concentration may be made as follows: The energy-integrated d-band emission from surface defects as inferred from fig. 1 (top and bottom), relative to the overall d-band emission, is about 4%. If one assumes that the overall d-band emission corresponds to the unattenuated signal from about 3 layers of silver, then the surface defect concentration wuld be about 12%. Though one might expect a different local work function at defect sites [22], the work function of the low index terraces (ca. 4.4 eV) will not change and will dominate in all cases the low energy secondary electron cut off. This is corroborated by our experimental result which yields the same work function for films evaporated at RT and at 140 K, respectively.

3.2. Oxygen adsorption at defects

As outlined in the introduction, a Ag (111) and probably also a (100) surface is inert to low pressure oxygen exposure at room temperature. The lack of change in the UPS spectra after exposing a RT annealed film to 400 L oxygen at temperatures of 140–150 K (see section 2) indicates that annealed films are also nearly inert to molecular oxygen at low temperatures. This corroborates a result of Hall and King [23], who observed a very low sticking coefficient ($\sim 10^{-5}$) for oxygen on room temperature deposited Ag films after a surface coverage of about 1%. This 1% coverage probably represents oxygen adsorption at surface defects. Therefore, the differences in photoemission depicted in figs. 2 and 3 must be due to oxygen adsorbed at surface defect sites. In agreement with this interpretation, the structure at 4.2 eV below E_F which originates from the defect sites is weakened by the oxygen adsorption. The amplitude ratio of the −4.2 eV to the −6.25 eV structure drops from 1.21 to 1.11 after 400 L O_2 exposure (see fig. 2). This indicates that oxygen is bound to about half of the defect sites at 400 L exposure. According to the above estimation of the defect site concentration, this corresponds to an initial sticking coefficient for oxygen, averaged over the surface, of about 10^{-4}. This order of magnitude is reasonable compared to the oxygen sticking coefficient measured by Hall and King on RT evaporated films at 77 K [23].

Oxygen is probably adsorbed in two ways as dioxygen at defect sites. In a different UHV apparatus, especially designed for Raman investigations [24], Raman spectra were recorded [2] under conditions as similar as possible to those of this work. The Raman spectrum from a silver film, deposited at about

120 K and exposed to 200 L of oxygen is shown in fig. 5. The vibration at 1053 cm^{-1} is assigned to a superoxide species O_2^- adsorbed via one oxide atom to silver defect sites, and the vibration at 697 cm^{-1} to a peroxidic species O_2^{2-} adsorbed symmetrically to silver defect sites [2]. Spitzer and Lüth [25] interpreted UPS data of oxygen adsorbed on single crystal copper surfaces in terms of singlet O_2. This state should be derived from the free O_2 molecular states $^1\Delta_g$ and $^1\Sigma_g^+$ [26,27]. The stretch frequency of O_2 in these singlet states is not much different from the value of 1580 cm^{-1} in the $^3\Sigma_g^-$ state as may be inferred from the electron scattering data in ref. [27]. As we did not observe a band in this range in the SERS spectra, we will not further discuss the singlet O_2 for our special case.

In photoemission, with oxygen exposure, a new structure is appearing at 2.2, 3.3 and 8.8 eV below E_F as indicated by the arrows in the spectra in figs. 2 and 3. In fig. 4 the intensity variation of the corresponding difference signals is given as a function of total oxygen exposure. Preliminary measurements [28] on the Raman intensity versus total oxygen exposure show that the intensity of the 697 cm^{-1} (1053 cm^{-1}) line varies approximately like the intensity of the 2.2 (3.3) eV structure in photoemission. This may indicate that the -2.2 eV UPS structure is caused by the O_2^{2-} species and the -3.3 eV UPS structure by the O_2^- species.

The development of the -3.3 eV peak intensity with exposure (fig. 4) resembles a Langmuir isotherm. This indicates that saturation coverage would be reached at about twice the coverage of 400 L exposure and agrees with the

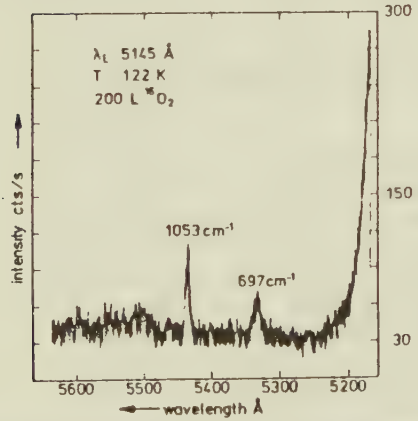


Fig. 5. Raman spectrum (laser wavelength 5145 Å) of a silver film, deposited at 122 K and exposed to 200 L $^{16}O_2$. Abscissa is linear in the Stokes wavelength, line shifts are given in cm^{-1}. After ref. [2].

estimation in section 3.1. Although the local work function change at the oxygen covered defect sites could be considerable, this will yield on the average only a relatively small increase of the work function due to the small surface concentration of oxygen. From the observed small increase ($+0.20 \pm 0.05$ eV) of the work function one may obtain an independent estimate of the oxygen surface coverage. Engelhardt and Menzel [13] obtained an increase of 0.85 eV for half a monolayer of atomic oxygen on Ag (110). On a Ag (110) surface predosed with about half a monolayer of sodium, Briggs et al. [29] found an increase of the work function of about 1 eV after saturating this surface with oxygen. Neglecting differences between silver surfaces and various kinds of adsorbed oxygen, a simple-minded linear interpolation would imply a surface coverage of about 12% after 400 L exposure, about twice the value one may estimate from the discussion above.

3.3. Assignment of the oxygen related UPS structure

First, we review earlier work (see fig. 6) without discussing structures within the Ag d-band. Evans et al. [30] exposed freshly cleaned polycrystalline Ag at RT to 10^{-4} Torr of molecular oxygen until the O 1s XPS peak saturated. The additional structure induced by this exposure in the HeI spectra at about 3.2 eV below E_F [31] was assigned to a mixing of atomic O 2p orbitals with Ag 5s states. No special assignment was given [31] to the peak at 8.9 eV below E_F [32]. Joyner and Roberts [33] exposed polycrystalline silver foils for 16 h to molecular oxygen at 1×10^{-3} Torr at a temperature of 200°C. As the XPS spectra in the O 1s region gave good evidence for molecularly adsorbed

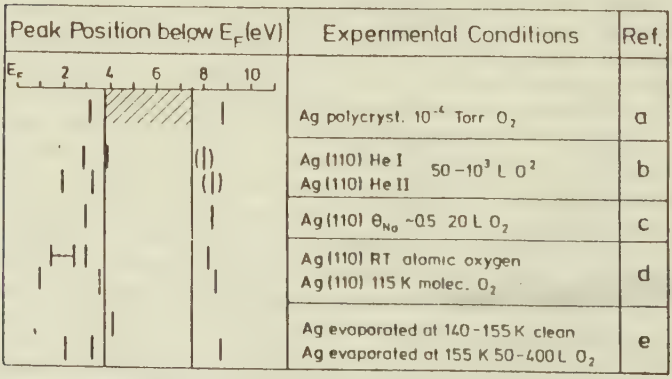


Fig. 6. Positions of peaks or shoulders outside the bulk d-bands obtained in various UPS experiments for oxygen adsorption on Ag: (a) ref. [30]; (b) ref. [34]; (c) ref. [29]; (d) ref. [35]; (d) this work.

oxygen, they assigned the peak at about 9 eV below E_F to molecular bound oxygen. Simultaneously, Joyner and Roberts observed structure above the upper d-band edge. Bradshaw et al. [34] exposed Ag (110) surfaces at RT to molecular oxygen up to 10^4 L. Small differences of peak positions in the HeI and HeII spectra were observed. A very weak peak at -2.1 eV [34] appeared only after the highest exposure of 10^4 L O_2 in the HeI spectra. The structures above the top of the d-band was assigned to the interaction of oxygen orbitals with the Ag 5s electrons. A structure 8–9 eV below E_F was not explicitly mentined, but may be present in the published difference spectra (indicated in brackets in fig. 6).

Briggs et al. [29] studied the interaction of sodium dosed Ag (110) with molecular oxygen by UPS. An increased emissin was observed ~ 3 eV below E_F, as well as after oxygen exposure without sodium predosing. Prince and Bradshaw [35] report a peak for atomic oxygen on Ag (110) (adsorbed at RT) at -3.0 eV and a weak broad feature at -8.2 eV for normal electron emission. On moving off normal along the [100] azimuth, another peak appeared, the binding energy of which varied between 1.5 and 2.5 eV, depending on emission angle. Oxygen adsorbed associatively at 115 K gave rise to a peak at -1.1 eV, a shoulder on the low binding energy side of the d-band, appearing as a peak at -3.6 eV in the HeI and at -4.3 eV in the HeII spectra, and a broad weak peak centred at -8.6 eV [35].

Here, we will only discuss the assignment of the associatively adsorbed oxygen. Free O_2 has the lowest vertical ionization potentials [36] at 12.3 eV ($1\pi_g^{-1}$), at 16.7 and 17.7 eV ($1\pi_u^{-1}$, splitting due to doublet and quartet final states) and at 18.2 and 20.4 eV ($3\sigma_g^{-1}$, splitting due to doublet and quartet final states). Relaxation shifts of physisorbed (on gallium [37]) and solid O_2 [38] are of the order of 1.3 to 1.6 eV, respectively. The work function of our Ag films is 4.4 eV. Prince and Bradshaw [35] quote a value of 6.5 eV for the sum of the work function of Ag (110) and the relaxation shift of O_2 physisorbed on Ag(110) from unpublished data of C. Mariani and K. Horn. This would bring the vertical ionization potential of O_2 physisorbed on Ag(110), when measured with respect to the Fermi energy E_F, to 5.8 eV ($1\pi_g^{-1}$), 10.2 and 11.2 eV ($1\pi_u^{-1}$), and 11.7 and 13.9 eV ($3\sigma_g^{-1}$). For adsorbed O_2^{2-}, the $1\pi_g$ orbital (or the a_2 and b_1 orbitals originating from $1\pi_g$ by lifting the degeneracy [35]) will be completely occupied and must therefore be below E_F. Prince and Bradshaw [35] expect that due to the double electronic charge of adsorbed O_2^{2-}, all the oxygen energy levels as a whole are raised with respect to those of physisorbed O_2. Consequently they assign the structure above the Ag 4d band to levels of O_2^{2-} derived from the $1\pi_g$ and $1\pi_u$ orbitals, and the peak at 8.3 eV below E_F to a level derived from $3\sigma_g$. One may argue, however, that the upward shift of the levels by the negative charge on O_2^{2-} (O_2^-) may be compensated at least partly by the presnce of the double (single) positive screening charge on the metal next to O_2^{2-} (O_2^-). As an example of such compensating shifts one may quote

the case of solid NaCl [39]. The ionization potentials with respect to the vacuum level for Na 2p electrons are 38.1 eV for Na, 47.4 for free Na^+, but 36.4 eV in NaCl. For Cl 3p electrons the corresponding energies are 13.8 eV for Cl, 3.6 eV for Cl^-, but 10.8 eV in NaCl [39]. The shift due to the charge on a given ion is compensated by the electrostatic interaction energy with the neighbouring ions, the Madelung energy [39,40].

A simple calculation of the electrostatic potentials from neighbour ions $\alpha e/R_b$ (for bulk NaCl, where α is the Madelung constant, R_b the nearest neighbour distance) and e/R_m (for a NaCl molecule), on the basis of the parameterized interaction potential in ref. [41], yields values of 0.619 and 0.437 e $Å^{-1}$, respectively, showing that one neighbour ion at shorter distance may be nearly as effective as six at some greater distance. This is corroborated by the experimental value of the Cl^- 3p ionization potential in the NaCl molecule of 9.34 and 9.80 eV ($^2P_{3/2}$ and $^2P_{1/2}$, respectively) [42]. The NaCl molecule may serve as a very crude model of a charged adsorbate at a metal surface with short screening length.

We conclude that one should not exclude a priori that a static transfer of charge from the metal to an adsorbate leads only to small shifts in the ionization potentials (small compared to shifts caused by the covalent contribution to the metal–adsorbate bond by the overlap of adsorbate orbitals with the "orbitals" of metal electrons). In this sense, we would not exclude the possibility that the structures above the Ag d-band in fig. 2 are caused by antibonding states between the defect localized Ag d-states and the $1\pi_g$ dioxygen state (-2.2 and -3.3 eV for O_2^{2-} and O_2^-, respectively). In this picture the structure observed at 8.8 eV below E_F would be the corresponding bonding state. The features above the d-band would have mainly Ag 4d character, the state at 8.8 eV mainly O 2p atomic character. (One should note that this interpretation corresponds to the assignment of the UPS spectra of adsorbed atomic oxygen, see ref. [35] and references therein.) This would be in line with our observation that the ratio of the intensities of the sructures above the d-band and the d-band itself are nearly the same for HeI and HeII spectra, whereas this cannot be said for the peak at 8.8 eV (see figs. 2 and 3).

An analogue case to O_2^{2-} adsorbed to Ag is oxyen on Pt(111), investigated by Gland et al. [43]. Molecular oxygen adsorbed at 100 K on Pt(111) showed a vibration at 870 cm^{-1}, ascribed to the oxygen–oxygen stretch of a peroxo-like (O_2^{2-}) species on the basis of its low stretching frequency. The main feature in the corresponding HeII spectra centred 8 eV below E_F [43] was assigned "largely due to O 2p" (according to calculations of Norman [44] where p-d hybridized levels for the $Pt(PPh_3)_2O_2$ complex had similar width and position), whereas a peak 2.1 eV below E_F was suggested to be caused by "an adsorbate induced rearrangement of the electronic structure of the Pt surface". It is evident that more experimenttal work, especially on the more tightly bound electrons, is needed before the correct assignment of this structure can be made.

4. Conclusion

Coldly deposited (140–150 K) silver films have a surface defect concentration of 10 to 20%. Molecular oxygen exposure leads to adsorption only at defect sites. The surface enhanced Raman spectrum yields two oxygen stretch vibrations from the nominal species O_2^- and O_2^{2-}. Obviously, the enhanced Raman spectrum originates from a small dioxygen coverage at defect sites. A final assignment of the oxygen related structure in the UPS spectra is not yet possible.

Acknowledgements

It is a pleasure to thank P. Berger, Düsseldorf, and F. Müller, Duisburg, for skillful technical assistance. One of the authors (A.O.) wants to thank L. Ley for a discussion.

References

[1] A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann and C. Pettenkofer, in: Surface Enhanced Raman Scattering, Eds. R.K. Chang and T.E. Furtak (Plenum, New York, 1982).
[2] C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, to be published.
[3] H. Seki, Solid State Commun. 42 (1982) 695.
[4] J. Billmann and A. Otto, Solid State Commun. 44 (1982) 105.
[5] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, in press).
[6] D. Schmeisser, J.E. Demuth and Ph. Avouris, Chem. Phys. Letters 87 (1982) 324.
[7] I. Pockrand and A. Otto, Solid State Commun. 38 (1981) 1159.
[8] E.E. Koch, J. Barth, J.H. Fock, A. Goldmann and A. Otto, Solid State Commun. 42 (1982) 897.
[9] E. Verykios, F.P. Stein and R.W. Coughlin, Catalysis Rev. Sci. Eng. 22 (1980) 197.
[10] W.M.H. Sachtler, C. Backx and R.A. van Santen, Catalysis Rev. Sci. Eng. 23 (1981) 127.
[11] J.C. Wu and P. Harriot, J. Catalysis 39 (1975) 395.
[12] G.A. Somorjai, Surface Sci. 89 (1979) 496.
[13] H.A. Engelhardt and D. Menzel, Surface Sci. 57 (1976) 591.
[14] H. Albers, W.J.J. van der Waal, O.L.J. Gijzeman and G.A. Bootsma, Surface Sci. 77 (1978) 1.
[15] M.A. Barteau and R.J. Madix, Surface Sci. 97 (1980) 101.
[16] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
[17] H. Albers, W.J.J. van der Waal and G.A. Bootsma, Surface Sci 68 (1977) 47.
[18] M. Chelvayohan and C.H.B. Mee, J. Phys. C (Solid State Phys.) 15 (1982) 2305.
[19] R.C. Baetzold, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6116;
W.F. Egelhoff, Jr., J. Vacuum Sci. Technol. 20 (1982) 668.
[20] G. Apai, S.T. Lee and M.G. Mason, Solid State Commun. 37 (1981) 213.
[21] J.R. Smith, F.J. Arlinghaus and J.G. Gay, Phys. Rev. B22 (1980) 4757.
[22] J. Hulse, J. Küppers, K. Wandelt and G. Ertl, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 453.
[23] P.G. Hall and D.A. King, Surface Sci. 36 (1973) 810.
[24] I. Pockrand and A. Otto, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 362.

[25] A. Spitzer and H. Lüth, Surface Sci. 118 (1982) 121, 136.
[26] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I (Van Nostrand, 1950).
[27] L. Sanche and M. Michard, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 1008.
[28] C. Pettenkofer, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1981).
[29] D. Briggs, R.A. Marbrow and R.A. Lambert, Surface Sci. 65 (1977) 314.
[30] S. Evans, E.L. Evans, D.E. Parry, M.J. Tricker, M.J. Walters, and J.M. Thomas, Faraday Disc. Chem. Soc. 58 (1974) 97.
[31] C.R. Brundle et al. (general discussion), Faraday Disc. Chem. Soc. 58 (1974) 125–142.
[32] Evaluated from the spectra in ref. [30] with respect to the upper d-band edge.
[33] R.W. Joyner and M.W. Roberts, Chem. Phys. Letters 60 (1979) 459.
[34] A.M. Bradshaw, D. Menzel and M. Steinkilberg, Faraday Disc. Chem. Soc. 58 (1974) 46.
[35] K.C. Prince and A.M. Bradshaw, Surface Sci. 126 (1983) 49.
[36] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker and R.C. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy (Wiley, New York, 1970).
[37] D. Schmeisser and K. Jacobi, Surface Sci. 108 (1981) 421.
[38] F.J. Himpsel, N. Schwentner and E.E. Koch, Phys. Status Solidi (b) 71 (1975) 615.
[39] P.H. Citrin, J. Chem. Phys. 57 (1972) 4446.
[40] L. Ley, M. Cardona and R.A. Pollack, in: Photoemission in Solids, Vol. II, Eds. L. Ley and M. Cardona (Springer, Berlin, 1979).
[41] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (Oldenbourg, Stuttgart).
[42] A.W. Potts and W.C. Price, Phys. Scripta 16 (1977) 191.
[43] L. Gland, B.A. Sexton and G.B. Fisher, Surface Sci. 95 (1980) 587;
G.B. Fischer, B.A. Sexton and J.L. Gland, J. Vacuum Sci. Technol. 17 (1980) 144.
[44] J.G. Norman, Jr., Inorg. Chem. 16 (1977) 1328.

7.4 The transition from physisorbed to chemisorbed oxygen on silber films studied by photoemission /EOG85/

Surface Science 149 (1985) 293–312
North-Holland, Amsterdam

THE TRANSITION FROM PHYSISORBED TO CHEMISORBED OXYGEN ON SILVER FILMS STUDIED BY PHOTOEMISSION

J. EICKMANS and A. OTTO

Physikalisches Institut III, Universität Düsseldorf D-4000 Düsseldorf 1, Fed. Rep. of Germany

and

A. GOLDMANN

Laboratorium für Festkörperphysik, Universität Duisburg, D-4100 Duisburg 1, Fed. Rep. of Germany

Received 18 January 1984; accepted for publication 31 August 1984

The O 1s and valence electronic levels of physisorbed O_2 show a homogeneous upward shift of about 2.2 eV compared to free O_2. Under O_2 pressures of 10^{-6} Torr, the shift is about 1.4 eV, probably reflecting O_2 adsorbed as a "second layer". Physisorbed O_2 induces a structure at 1.1 eV below E_F. After high O_2 exposures at 45 K ionization potentials are observed at 7.0 eV, 11.4 eV and 534.5 eV below E_F, assigned to chemisorbed dioxygen. No firm assignment has been reached for the oxygen induced valence structure, especially for the structure above the Ag 4d band at temperatures above 100 K. The difference of 7.1 eV in the O 1s ionization potential of physisorbed O_2 and chemisorbed O is equal to the energetic difference of satellites of the O 1s and C 1s photoemission structure of CO on Ag(110) [Krause et al., Surface Sci. 138 (1984) 305].

1. Introduction

The physics and chemistry of adsorbates does depend in some cases on the structure of the substrate surface, see for example refs. [2] and [3]. We have investigated the system oxygen on "rough" polycrystalline silver films by photoemission [4] because of (i) its possible importance for catalytic reactions, for example the epoxidation of ethylene [5] and (ii) because parallel investigations [6] of this system are possible by surface enhanced Raman spectroscopy [7], which yields information on the vibrations of adsorbed oxygen.

In ref. [4] we have shown that oxygen sticks to silver films, cooled to a temperature of 155 K, only in the presence of surface defects. The observed vibrations showed that oxygen is adsorbed, at least partly, in molecular form, nominally as peroxid O_2^{2-} and superoxid O_2^-. In the temperature range around 170 K, the adsorbed dioxygen dissociates [6]. It was the aim of the photoemission work reported here to study dioxygen adsorbed at temperatures below 40 K ("physisorbed oxygen"), its transformation into the "chemisorbed oxygen"

species already studied before [4] and its dissociation so far only studied by Raman spectroscopy [6]. As a help for the difficult assignment of the valence structure of chemisorbed oxygen (ref. [4] and references therein), we investigated also the variation of the O 1s photoemission.

2. Experiment

UPS and XPS experiments with He I ($\hbar\omega = 21.2$ eV), He II ($\hbar\omega = 40.8$ eV) and Al Kα ($\hbar\omega = 1487$ eV) unpolarized radiation were performed with an ESCALAB photoelectron spectrometer (Vacuum Generators Ltd.) pumped by diffusion pumps with intermediate nitrogen cold traps. The base pressure was below 8×10^{-11} Torr. The UV radiation and Al Kα radiation were incident at an angle of about 40° with respect to the take-off direction of the analyzed electrons nearly normal to the sample. A polished copper substrate could be cooled down to ca. 30 K (as measured with an AuFe–chromel thermocouple) by a copper braid connection to the cryotip of a closed cycle helium refrigerator (when the refrigerator was in action, the base pressure was 2×10^{-11} Torr).

In this paper we use the following nomenclature of temperatures: T_s, temperature of the Cu substrate during film deposition; T_E, temperature of the Ag film during O_2 admission; T_A, annealing temperature of the film; T_M, temperature during the measurement; RT, room temperature. The estimated error of all temperatures is ± 5 K.

Slow warming up of the substrate (ca. 30 K/min) was achieved by indirect resistive heating. Silver was evaporated from an Al_2O_3 crucible and deposited with about 10 Å/s on the substrate, forming films of about 2000 Å thickness. During evaporation, the pressure remained below 1×10^{-9} Torr. When the sample was warmed up to temperatures T_A, we could not prevent oxygen desorption from the copper braid whose temperature rose as well. The additional exposure of the silver films to oxygen gas was monitored by continuous pressure reading. All spectra were taken at $T_M \approx 30$ K, the lowest obtainable temperature, by recooling the samples to T_M when they had been warmed up to T_A. The silver films were exposed (nearly always at a film temperature $T_E = 30$ K) to oxygen by filling the whole UHV vessel to low oxygen pressures. Exposures are given for uncorrected gauge reading.

The energy resolution of the photoelectron spectrometer was set to 30 meV (fig. 5) and 50 meV (fig. 6) for HeI radiation, to 90 meV for HeII radiation and 1 eV for Al Kα radiation. The "binding energies" BE_F are measured with respect to the Fermi energy of the silver films. The O 1s ionization energies of adsorbed oxygen are referred to the Fermi level of the silver film by calibrating the spectrometer with the Au $4d_{7/2}$ and Cu $2p_{3/2}$ photoelectron lines, corresponding to ionization energies of 84.0 ± 0.1 eV and 932.6 ± 0.2 eV with respect to E_F.

3. Results for O_2 exposure

3.1. O 1s photoemission

"Rough" films deposited at a substrate temperature of $T_S = 30$ K and 120 K (fig. 1) and then exposed to oxygen at $T_F = 30$ K show after annealing at temperatures T_A below 40 K the O 1s line at a binding energy BE_F of 536.7 ± 0.3 eV. On the "clean" films at $T_A = 30$ K there is sometimes a very low intensity structure at 530–533 eV, see fig. 1, which however will not be discussed further. Measurements on "compact" silver films obtained by Ag deposition at room temperature yield after exposure to oxygen at $T_F = 30$ K

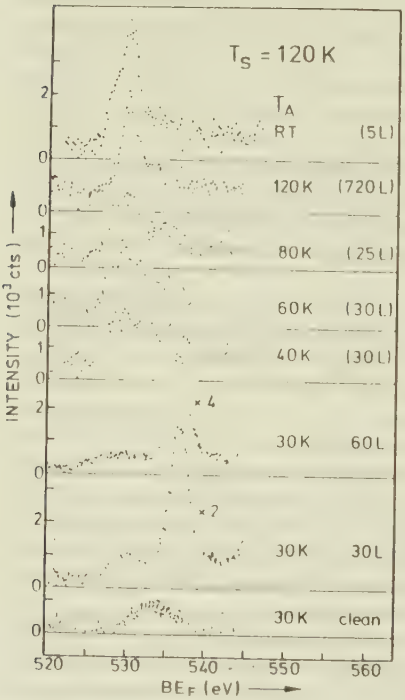


Fig. 1. XPS spectra of a silver film, deposited at $T_S = 120$ K and exposed at $T_F = 30$ K to 30 and 60 L O_2, respectively. All spectra are measured at $T_M = 30$ K. Spectra 3–8 (counted from bottom to top) show the development of the O 1s signal after 60 L O_2 exposure with annealing temperature T_A as a parameter. The additional incremental O_2 exposure of the film during the warming up cycle is indicated in brackets. Note that two spectra are to be enlarged by the given factors to be comparable with the other spectra.

the same O 1s binding energy of 536.7 eV, but different exposures are needed to achieve comparable signal strengths, see fig. 2a.

The formation of multilayers at temperatures of $T_i \approx 30$ K is excluded: Schmeisser and Jacobi [8] observed multilayer desorption at 20 K for physisorbed oxgen Ga and Schmeisser et al. [9] found the desorption maximum of

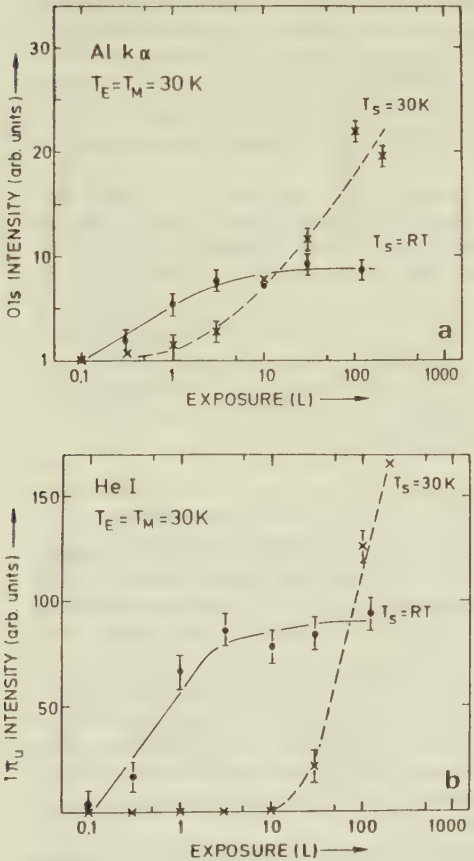


Fig. 2. (a) Peak intensity of the O 1s line at 536.7 eV versus O_2 exposure at $T_E = T_M = 30$ K of silver films deposited at T_s = RT (solid circles) and at T_s = 30 K (crosses), normalized with respect to the Ag $3d_{5/2}$ peak intensity of the unexposed Ag films. (b) Like (a), but for the $1\pi_u$ peak intensity in the He I spectra at a binding energy of 10.2 eV (see fig. 5); the intensity is normalized with respect to the Ag 4d band intensity of the unexposed films.

oxygen in Cu/O_2 matrix isolation spectroscopy around 30 K. A further indication against oxygen multilayer formation is the absence of shifts in the valence structures with increasing oxygen exposure (see section 5.1).

The results in fig. 2a are easily explainable with the porosity of the cold-deposited ($T_s \leq 250$ K) silver films ([10,11] and references therein). For exposures below 10 L the oxygen coverage is low because of the high surface area due to the porosity, and does not yield a significant signal due to the low escape depth of photoelectrons. On the other hand, for exposures above 50 L O_2 the signal from cold-deposited films exceeds that from RT deposited films. Probably the "surface area" from which unhindered photoemission may take place is greater for cold-deposited films. Qualitatively the same trend is observed for the photoemission intensity from the oxygen valence state (fig. 2b).

Between $T_A = 30$–40 K we observe oxygen desorption from the silver samples. Between $T_A = 40$ 70 K, the 536.7 eV line disappears and a new line emerges at $BE_F = 529.6 \pm 0.5$ eV. "Rough" films deposited at a substrate temperature of $T_s = 30$ K yield the same results as those described above for $T_s = 120$ K. Some spectra for $T_s = 30$ K are reproduced in fig. 3. In particular we want to point out that the O 1s spectrum does *not* change, when a film first exposed to 200 L O_2 at $T_F = 30$ K and then warmed up to $T_A = 125$ K (trace i in fig. 3) is reexposed to 100 L O_2 at $T_F = 125$ K (j in fig. 3). However, a 3 L reexposure of the same sample to oxygen at $T_F = 30$ K makes the O 1s line at $BE_F = 536.7$ eV reappear – compare spectra i and k in fig. 3

3.2. Valence state UPS photoemission

The oxygen related structures for a 200 L exposure at $T_F = 30$ K without warming up are pointed out in fig. 4. Apart from the intensity versus exposure difference (see fig. 2b), the indicated peak positions do not depend on the deposition temperature T_s of the Ag film nor on the oxygen exposure.

The He I spectra show the same oxygen related structures at $T_s = T_M = 30$ K for $5 < BE_F \leq 11.5$ eV, see spectrum 2 in fig. 5a. However, above the silver d band, there is a weak structure centered at about 1.1 eV below E_F, which is clearly displayed after an oxygen exposure of 400 L, see fig. 5b. Warming up to $T_A \geq 40$ 50 K yields a definite change of the oxygen related structure (compare spectra 2 and 3 in fig. 5a) within the same T_A range in which the change in the O 1s spectra was observed (see fig. 1).

For the case of a $T_s = 130$ K film details of the T_A dependent transformation are shown in fig. 6. Between $T_A = 40$ to 120 K (spectra a to d) structure develops above the silver d band (see also the uppermost 2 spectra for $T_A = 70$ and 130 K in fig. 5b). After reaching $T_A = 120$ K, the film was exposed for a second time to 60 L of oxygen after cooling to $T_F = 30$ K (see spectrum e in fig. 6) thus reestablishing spectrum a in fig. 6. This corresponds to the

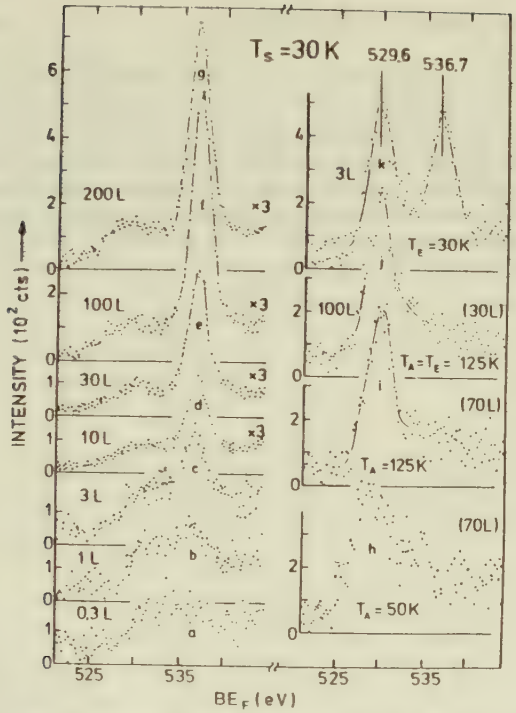


Fig. 3. XPS spectra of a Ag film, deposited at T_S = 30 K: (a)–(g) exposed at T_E = 30 K to 0.3–200 L O_2 (integral value) and kept at T_M = 30 K; (h) after an initial integral exposure at T_E = 30 K of 200 L O_2 the sample was warmed up to T_A = 50 K; (i) as (h), but T_A = 125 K; (j) as (i), but after an additional exposure to 100 L O_2 at T_E = 125 K; (k) as (j), but after additional exposure to 3 L O_2 at T_E = 30 K. All spectra are recorded at T_M = 30 K. The additional exposure during warming up is indicated in brackets. Spectra d–g have to be multiplied by a factor of 3 to be on the same scale as all other spectra.

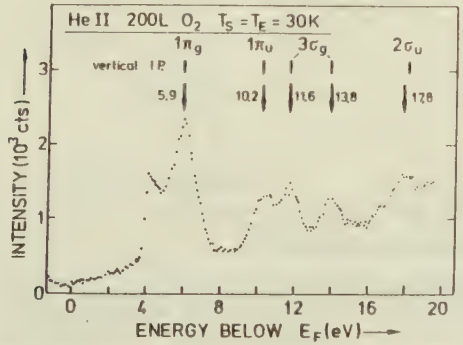


Fig. 4. He II spectrum of a silver film deposited at T_S = 30 K, exposed to 200 L of oxygen at T_E = 30 K and recorded at T_M = 30 K.

reestablishment of the O 1s line at 536.7 eV in spectrum k of fig. 3. For $40 \leq T_A \leq 220$ K there are structures at $BE_I = 8.7 + 0.2$, 3.3 ± 0.1, and 2.2 ± 0.1 eV (see spectra f–h in fig. 6). This agrees with our data [4] for an oxygen exposed silver film with $T_S = T_F = T_M = 155$ K. When the $T_S = 130$ K film is finally warmed to $T_A = RT$, the 8.7 eV structure is nearly or completely lost, and the structure at 3.3 and 2.2 eV changes into a broad "band" between 2.0 and 4.0 eV (see spectrum i in fig. 6).

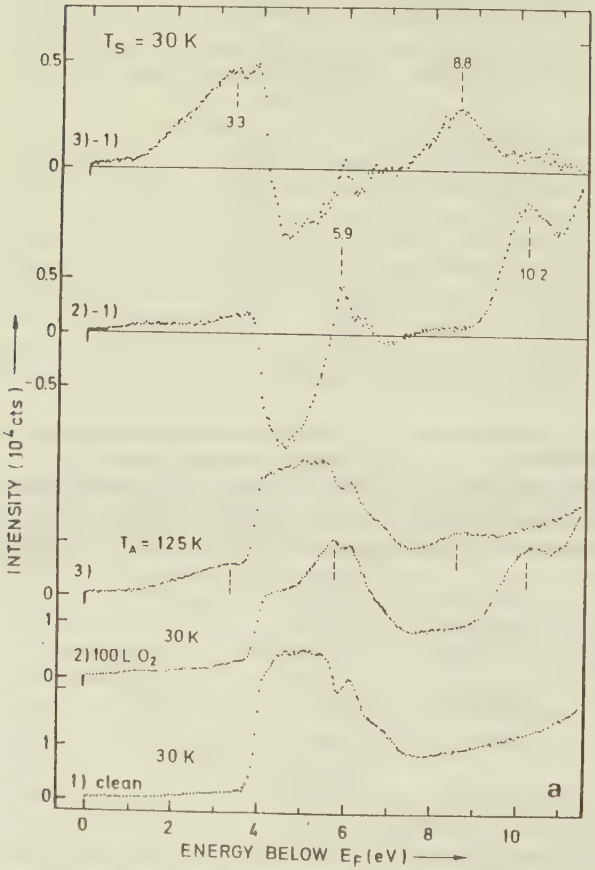


Fig. 5. (a) He I spectra of a silver film deposited at $T_S = 30$ K at successive treatments: (1) clean, (2) exposed to 100 L O_2 at $T_F = 30$ K, (3) warmed up to $T_A = 125$ K. The difference spectra (2)–(1) and (3) –(1) are also shown. All spectra are recorded at $T_M = 30$ K.

3.3. Work function

The work function ϕ is inferred from the cut-off energy of the secondary electrons. In order to avoid artefacts from the electron optics, an "extractive" voltage (8 V) is applied between sample and spectrometer. Thus, changes of ϕ may be measured relatively accurately. For cold deposited films ($T_s \sim 40$ K), exposed to 300 400 L O_2 at $T_F \sim 40$ K, ϕ increases by 0.5–0.7 eV for $40 \leq T_A \leq 200$ K. Further annealing to $T_A \approx 290$ K leads to a further increase

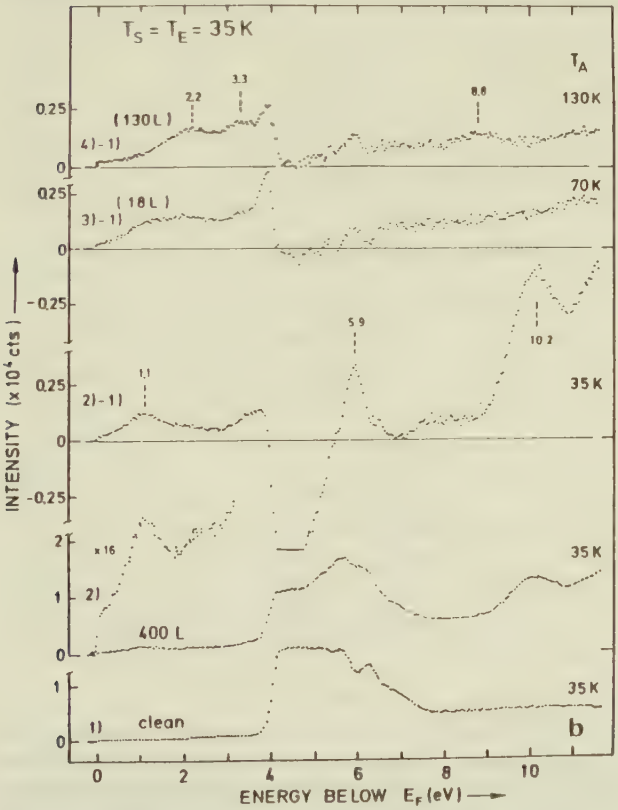


Fig. 5. (b) Like (a), but for 400 L O_2. For the annealing temperatures 70 and 130 K only the difference spectra are shown. The additional incremental O_2 exposure of the film during warming up is indicated in brackets.

of ϕ, which is then about 1.0 eV larger than for the original clean unannealed film.

4. Results for high O_2 exposures

A clean silver film, deposited at T_s = RT was annealed for 1 h at 423 K (150°C) in order to obtain a smooth surface. This led to a decrease of secondary electrons in the He I spectrum, compare spectra a and b in fig. 7b. Cooling to 100 K and exposing to 400 L O_2 yielded very small oxygen related signals, both in the O 1s (spectrum a in fig. 7a) and the valence region

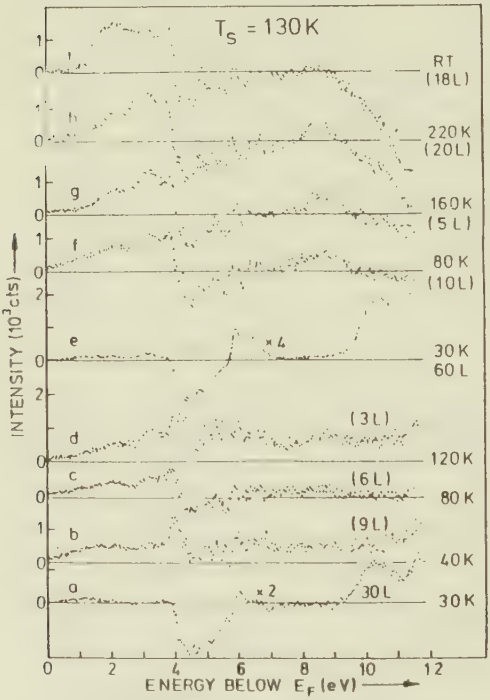


Fig. 6. He I difference spectra ("exposed" – "clean") of a Ag film, deposited at T_s = 130 K, cooled 30 K ("clean"), exposed to 30 L O_2 at T_E = 30 K (a) and gradually warmed up to T_A between 40 and 120 K (b) (d). He I difference spectra of the same film, additionally exposed to 60 L O_2 at T_E = 30 K (e) and gradually heated to RT (f)–(i). All spectra are recorded at T_M = 30 K. The additional incremental O_2 exposure of the film during the warming up cycle is indicated in brackets. Note the scale factors.

(spectrum c in fig. 7b). This corroborates our previous results in [4], where exposure of a well annealed film at $T_1 = 155$ K did not change the UPS spectrum of the clean film to a measurable extend.

However, cooling further to $T_E = 45$ K and exposing again to 100 L O_2 gave rise to a weak O 1s line at ~ 536.9 eV (spectrum b in fig. 7a) and valence band features like in spectrum 2 of fig. 5a. A second warming up to $T_a = 100$ K made the oxygen related signal disappear (spectrum c in fig. 7a). After

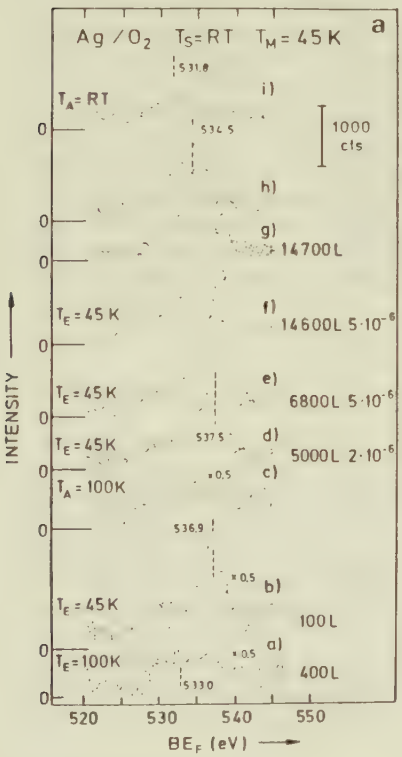


Fig. 7. (a) XPS spectra of a Ag film, deposited at T_S = RT and annealed for 1 h at 432 K: spectrum a: exposed to 400 L O_2 at $T_E = 100$ K; spectrum b: cooled to $T_1 = 45$ K and exposed to 100 L O_2; spectrum c: heated to $T_A = 100$ K; spectra d–f: measured in the presence of the indicated O_2 pressure; also given is the total O_2 exposure accumulated when the recording of the spectrum is finished; spectra g, h: measured 5 and 20 min, respectively after stopping O_2 admission and continuous pumping; spectrum i: after annealing to RT. Spectra a–c have to be multiplied by 0.5 to be on the same scale as all other spectra.

recooling to $T_F \approx 45$ K, the film was exposed to high doses of oxygen by filling the UHV system with 2×10^{-6} Torr or 5×10^{-6} Torr of O_2 (in dynamical equilibrium between admission and pumping). Spectra were recorded in the presence of the oxygen gas. After a total exposure of about 3200 L, the Ag 4d band emission is reduced, but strong additional structures are observed (spec-

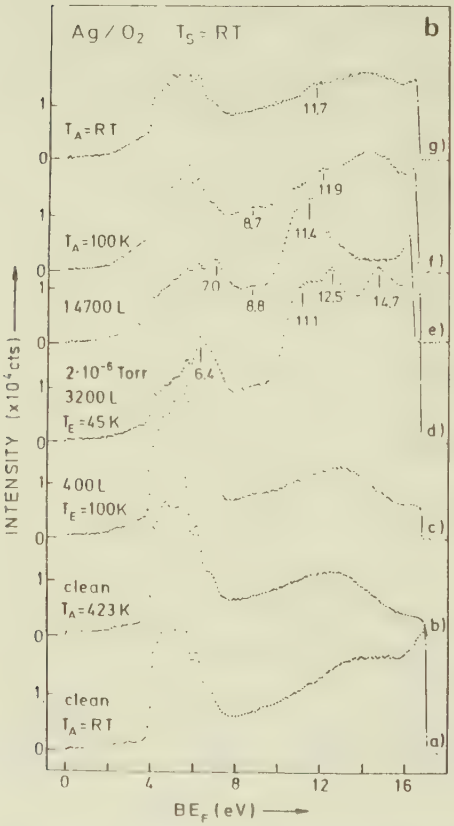


Fig. 7. (b) UPS spectra of the same Ag film like in fig. 7a after subsequent treatments a–g: spectrum a: directly after deposition at $T_S = RT$ and measured at $T_M = RT$; spectrum b: after annealing for 1 h at 423 K measured at $T_M = RT$; spectrum c: exposed to 400 L O_2 at $T_F = 100$ K and measured at $T_M = 100$ K; spectrum d; measured in the presence of 2×10^{-6} Torr O_2 (exposed to 3200 L at the end of spectrum sampling time); spectrum e: exposed to 14700 L O_2 at 5×10^{-6} Torr and measured 30 min after stopping O_2 admission and continuous pumping; spectra f, g: annealing to 100 K and RT.

trum d in fig. 7b). At 5000 L exposure, the O 1s line is observed at 537.5 eV below E_F (spectrum d in fig. 7a). With time and further continuing exposure, an additional O 1s line appeared at 534.5 eV (spectra e and f in fig. 7a). At an integral exposure of 14700 L, the oxygen admission to the UHV system was stopped. The O 1s line at 537.5 eV eventually disappeared (spectra g, h in fig. 7a) and the He I spectrum displays strong features at 7.0 eV and 11.4 eV below E_F (spectrum e in fig. 7b) which seem to have been "burried underneath" the structures at 6.4, 11.1, 12.5 and 14.7 eV in the presence of the oxygen gas (spectrum d in fig. 7b). After 14700 L exposure, no shift of the Ag $3d_{5/2}$ line at 368.3 ± 0.5 eV was observed. After the film was warmed up to $T_A = 100$ K and RT, only very weak discrete structures in the O 1s and valence range are observed. However, comparison of the spectra b and g in fig. 7b shows a rather strong attenuation of the Ag 4d band emission, an increase of intensity between 2 and 4 eV below E_F and more secondary emission.

A work function increase of $\Delta\phi = 150$ meV is observed from high resolution scans of the secondary electron cut-off, when the Ag film is annealed for 1 h at 423 K. A further additional work function increase of about 600 meV is caused by the 14700 L O_2 exposure (see fig. 7b). When warming up to RT, ϕ decreases by about 200 meV.

5. Discussion

In fig. 8 we have compiled the BE_F values of oxygen induced structures obtained in our experiments and the BE_F values found by other authors. We compare these data to the vertical ionization energies, which we have deduced from the high resolution ultraviolet photoelectron spectrum of gaseous O_2 as measured by Edquist et al. [18] and the oxygen 1s ionization energies obtained by Siegbahn et al. [19], see table 1. We have subtracted 4.4 eV from the vertical ionization energies of gaseous O_2, which corresponds to the work function of a clean silver film deposited at $T_s = 130$ K [4] and have plotted these corrected values at the bottom of fig. 8. (As we have not resolved the spin-orbit splitting of the 1s hole state of O_2^+, we compare our data to the intensity averaged vertical ionization potential of the $^4\Sigma^-$ and $^2\Sigma^-$ states of free O_2.)

5.1. Physisorbed oxygen

We assign the structure observed at $T_A \leq 40$ K on rough films to physisorbed O_2 (fig. 8). Nearly the same values have been obtained by Prince et al. [17] for an Ag(110) surface and by Schmeisser [12] for an Ag(111) surface exposed to oxygen at 25 K. Also for Cu films, deposited at $T_s = 7$ K and exposed at $T_E = 7$ K to oxygen [9] the same values (within 0.2 eV) have been reported.

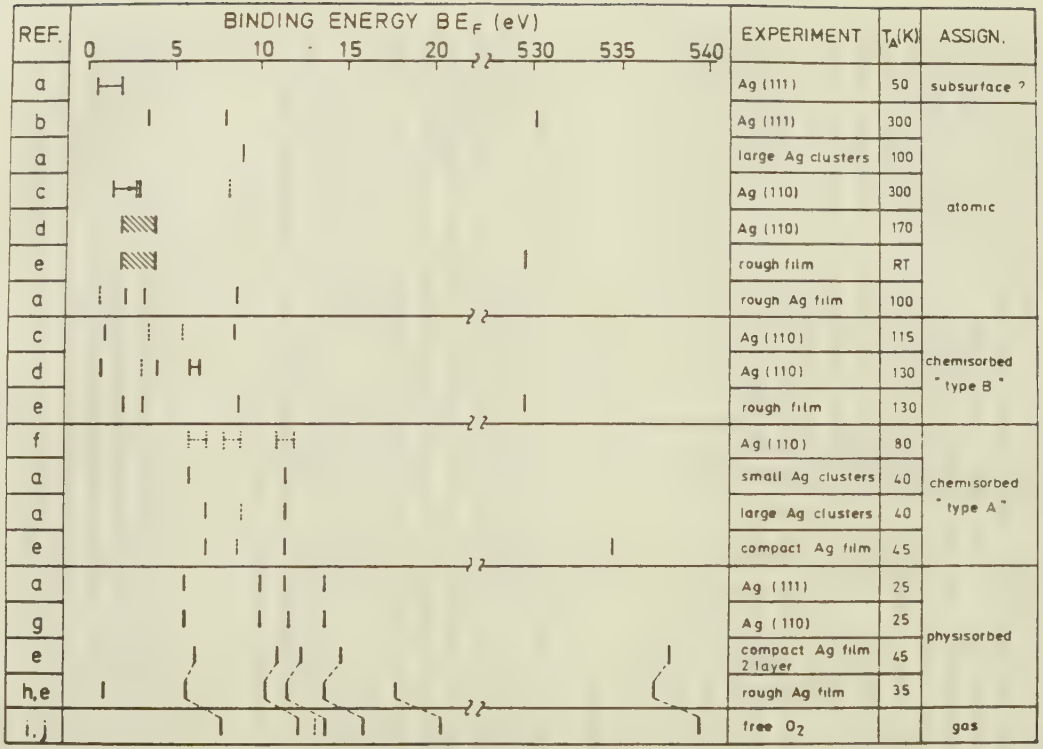


Fig. 8. Position of oxygen related peaks (vertical bars) and weak structures (dashed bars) found in various UPS and XPS experiments for oxygen adsorption on silver: (a) ref. [12], (b) ref. [13], (c) ref. [14], (d) ref. [15], (e) this work, (f) ref. [16], (g) ref. [17], (h) ref. [18], (i) ref. [19]. For details, see text.

Table 1
Adiabatic [18] and vertical [18,19] ionization potentials (IP) of free O_2 with respect to the vacuum level; the assignment of the IP to single electron hole states and the corresponding ground ($X^2\Pi_g$) and excited states of O_2^+ are indicated [18,19]; photoelectron peak intensities are classified as strong (s), medium (m) and weak (w)

O_2^+ ion state	Single hole orbital	Adiabatic IP	Vertical IP	Intensity	Ref.
$X^2\Pi_g$	$1\pi_g(2p)$	12.071	12.3 ± 0.2	s	[18]
$a^4\Pi_u$	$1\pi_u(2p)$	16.101	16.7 ± 0.1	s	[18]
$A^2\Pi_u$	$1\pi_u(2p)$	17.05	17.7 ± 0.2	w	[18]
$b^4\Sigma_g^-$	$3\sigma_g(2p)$	18.171	18.2 ± 0.1	s	[18]
$B^2\Sigma_g^-$	$3\sigma_g(2p)$	20.296	20.4 ± 0.1	s	[18]
$^2\Pi_u$		–	24.0	w	[18]
$c^4\Sigma_u^-$	$\sigma_u(2s)$	24.577	24.7 ± 0.2	s	[18]
$^4\Sigma^-$	O 1s	–	543.1	s	[19]
$^2\Sigma^-$	O 1s	–	544.2	m	[19]

With respect to the corrected gas phase BE_F values there is a fairly homogeneous shift of the BE_F values of physisorbed O_2 towards E_F of about 2.2 ± 0.2 eV for the 2p and 1s derived ionization energies. A similar homogeneous shift for core and valence levels was observed for physisorbed N_2O on W(110) by Umbach and Menzel [20]. This is the combined effect of initial state contributions by work function variations and extraatomic final state relaxation. UPS from physisorbed O_2 on gallium [8] showed a corresponding shift of 3.2 eV composed of an increase in work function 0.5 eV and a final state relaxation of 2.7 eV. The relaxation shift of solid, condensed O_2 is 1.6 eV [21].

The difference of BE_F for multilayer "condensed" O_2 with respect to first layer physisorbed O_2 is 0.5 eV on Ag(110) according to Prince et al. [17], 0.6–0.7 eV on copper films [9], 0.7 eV on gallium films with T_s = 10 K, and 1.4 eV on gallium films with T_s = RT [8]. We did not observe analogous shifts with increasing exposure below 1000 L, indicating the absence of multilayer formation, see also section 3.1.

However, in the case of high exposures and static pressures (section 4), we assign the O 1s peak at 537.5 eV (spectrum d in fig. 7a) and the valence peaks at 6.4, 11.1, 12.5 and 14.7 eV (spectrum d in fig. 7b) to physisorbed O_2 in the presence of "chemisorbed dioxygen" and atomic oxygen (see below). The rather uniform shift of about 0.8 eV to higher binding energy compared to a pure layer of physisorbed O_2 (see fig. 8) is of the same order as the difference between physisorbed and condensed multilayer O_2 discussed above.

The peak induced at 1.1 eV below E_F by O_2 physisorption may be either a silver surface state or a manifestation of subsurface oxygen. It is known that surface states of a clean surface are not just "quenched" by physisorption or

weak chemisorption, but that they are shifted by electrostatic interaction [22,23] and/or become part of the adsorbate induced density of states [23].

Indirect evidence for formation of subsurface oxygen at an Ag(110) surface at temperatures of about 423 K (150°C) was presented by Backx et al. [24]. Also Schmeisser [12] involved tentatively the formation of subsurface oxygen to explain the following observation: An Ag(111) surface was exposed to 4 L O_2 at 25 K. By annealing to $T_A = 50$ K, the UPS structure below the Ag 4d band was lost, but a new structure between E_F and the upper edge of the d band was formed (see fig. 8). This structure showed some dispersion and disappeared completely only after annealing to 600 K [12]. Maybe, a porous cold deposited silver film contains special sites of decreased activation energy for oxygen penetration below the surface, so that subsurface oxygen is already formed at 35 K.

Physisorbed oxygen is stable on gallium films [8] and copper films [9] up to temperatures of about 70 K. At about 70 K, the transition into a chemisorbed oxygen species takes place on Ga and Cu [8,9]. In our case of O_2 on Ag, this transition occurs already near 40 K. The observed O_2 desorption between 30 K and 40 K means that the signals observed for $T_A \geq 40$ K correspond to an oxygen coverage less than a monolayer – see the discussion in section 3.2. It is thus understandable that reexposure of the film at $T_I = 30$ K leads again to the unshifted signal observed before warming up (see section 3.1) assigned to physisorbed oxygen without any intermediate adsorbate, for instance atomic oxygen as reported for physisorbed O_2 on cooled Al(111) [25].

5.2. *Chemisorbed oxygen*

Considering our own and previous work by other authors, one may present evidence for 2 different kinds of "chemisorbed dioxygen".

5.2.1. *Type A (see fig. 8)*

Schmeisser [12] investigated the temperature dependence of oxygen interaction with silver clusters by UPS. The clusters were originally embedded in a solid oxygen matrix. Warming up to 40 K caused the disappearance of the emission of condensed oxygen. The remaining signal showed two bands around 7 and 11.5 eV below E_F. After annealing over 100 K, these two bands disappeared completely and a new peak at 9.5 eV below E_F developed, which was already observable after annealing to 40 K. Schmeisser [12] assign the two bands at 7 and 11.5 eV to the π_{1g} and π_{1u} orbitals of chemisorbed dioxygen, the structure at 9.5 eV to dissociated oxygen.

We attribute the valence structure at 7.0 and 11.4 eV below E_F (spectrum e in fig. 7b) and the O 1s peak at 534.5 eV (spectrum g infig. 7a) to the same "chemisorbed dioxygen". Roughly the same energies may be inferred from the

spectrum in fig. 1a of ref. [16] after exposing an Ag(110) surface at 80 K for 50 min to O_2 pressures up to 2×10^{-5} Torr.

In view that 10^{-9} Torr partial pressure of H_2O at 10^{-6} Torr O_2 may lead for smooth cold Ag surfaces to a water rather than an oxygen coverage [13], we have to discuss whether this structure is in fact due to oxygen.

After water adsorption on Ag(110), Cu(110), Pt(111), and Ni(110) surfaces, the water binding energies are found at 5.5 to 7.4 eV ($1b_1$ orbital), 8.2 to 9.5 eV ($3a_1$ orbital), and 11.9 to 12.6 eV ($1b_2$ orbital) below E_F [26–31]. However, in our data there is only a very weak structure at 8.8 eV, which we assign to chemisorbed dioxygen, type B or atomic O, see below. Water desorbs from silver only at about 170 K [32] whereas the structure at 7.0 and 11.4 eV is already lost below $T_A = 100$ K (compare spectra e and f in fig. 7b) [33]. Also the assignment to hydroxyl groups (OH) may be safely excluded, because H_2O reacts with adsorbed oxygen only above 250 K [26], and the orbital energy of the adsorbed OH is at 5.8 and 8.7 eV [26]. As yet, the O–O stretch frequency of type A dioxygen has not been identified.

5.2.2. Type B (see fig. 8)

O–O stretch vibrations of dioxygen adsorbed on Ag(110) at 100 K have been observed by EELS [35,24]. Consequently, the UPS spectra observed under similar conditions (Ag(110), 130 K [15]; Ag(110), 115 K [14]) have been assigned to chemisorbed dioxygen, see fig. 8.

On silver films, deposited at 120 K and exposed to low doses of O_2 (< 1000 L) Raman bands at 697 and 1053 cm^{-1} were assigned to nominally peroxidic (O_2^{2-}) and superoxidic (O_2^-) dioxygen, adsorbed at surface defects [6], therefore the UPS spectra of oxygen exposed silver films with $T_F = T_s = 155$ K [4] were assigned to chemisorbed dioxygen. The spectra for films with $T_s = 30$ K and 130 K and $T_A \approx 125$–160 K exposed to doses below 500 L (see fig. 5a, difference spectrum (3–1) and fig. 6, spectrum g) are quasi identical to those in ref. [4] and those reported by Schmeisser [12] after warming up a condensed oxygen layer on a silver film to 100 K (see fig. 8).

There may be a rough agreement in the valence structure of chemisorbed dioxygen type B on our rough silver films and of chemisorbed dioxygen on Ag(110) as reported by Prince and Bradshaw [14] and by Barteau and Madix [15], see fig. 8. Prince and Bradshaw [14] and Barteau and Madix [15] assign the prominent features at $BE_F \approx 0.9$–1.1 eV to $1\pi_g$ derived states of O_2, at 3.2–4.3 eV to $1\pi_u$ derived states and at 6.0–6.6 eV [15] or at 8.3 eV [14] to $3\sigma_g$ states. This assignment implies a shift of 5–7 eV of all electronic levels of O_2 towards E_F, caused by the initial state shift of roughly two additional electrons in the uppermost $1\pi_g$ orbital of peroxide, nominally O_2^{2-}. In this sense, one might also explain the shift of the O 1s peak of about 7 eV during the transformation from physisorbed to "chemisorbed O_2, type B" and atomic oxygen (see fig. 8).

However, the observed shifts for "chemisorbed O_2, type A" with respect to physisorbed O_2, namely a decrease of the O 1s binding energy of about 2.2 eV, but an increase of the $1\pi_g$ and $1\pi_u$ binding energies of about 1 eV does not fit so well into this picture (see fig. 8).

The observed shift of 7 eV of the O 1s level matches the 7 eV difference between the "well screened" and "unscreened" shoulder [36] of the O 1s and C 1s core structure of CO adsorbed on Ag(110) [1]. This satellite structure is also seen in the valence range, e.g. for CO on Cu(110) [1]. Therefore, final state effects should not a priori be excluded from the discussion of the observed UPS spectra of chemisorbed oxygen. In ref. [4] we have presented an argument that initial state effects, caused by a static charge transfer to the adsorbate (here O_2^{2-}) should be relatively small.

The O–O stretch modes are lost when heating the Ag(110) surfaces from 113 to 193 K [24]. The Raman spectroscopic investigations of oxygen on coldly deposited silver films show clearly the dissociation of dioxygen in the temperature range $T_A \approx 170$–200 K [6].

The broad "band" observed at T_A = RT between 2.0 and 4.0 eV in spectrum i of fig. 6 lies in the same range as the structure reported by Barteau and Madix [15] for disordered and ordered atomic oxygen adsorption on Ag(110), see also fig. 8. Angle-resolved photoemission from O on Ag(110) by Prince and Bradshaw [14] revealed a peak dispersing between 1.5 and 3 eV for the wave vector in y direction perpendicular to the grooves of the (110) surface. This was tentatively assigned to O $2p_y$–Ag antibonding orbitals. A nondispersing peak found at 3.0 eV was tentatively assigned to p_x and/or p_z derived antibonding levels, a weak feature at 8.2 eV to the corresponding bonding levels [14] (see fig. 8)

In our case, the latter feature may be too weak to be discriminated from the noise, compare fig. 6i, whereas on silver clusters it showed up very prominently [12] (see fig. 8). Also Benndorf et al. [13] observed relatively strong O derived peaks at 3.4 and 8 eV after exposing an Ag(111) surface to 7.2×10^8 L of O_2 at T_E = RT. These peaks were interpreted [13] as antibonding and bonding 2p levels in accordance with cluster calculations by Rösch and Menzel [37] and Martin and Hay [38] for oxygen on silver. It is not clear to us, why the expected 2p bonding orbital is not observed at all or only with very small intensity on Ag(110) and rough Ag films.

The valence structure for dissociated oxygen is reported differently by different authors (see fig. 8) – there is no clear cut difference to the valence structure of "chemisorbed dioxygen, type B". Indeed, Schmeisser [12] assigns the spectrum on silver films at T_A = 100 K, which is quasi identical to the one measured by us (top spectrum in fig. 5b, spectrum g in fig. 6, see also [4]) to dissociated oxygen.

As discussed above, our assignment to dioxygen was based on the observation of O–O stretch modes [6]. However, it is widely accepted that SERS

originates at "active sites" (whose nature is under debate [39]) – therefore, SERS could be caused by a minority fraction of the total adsorbed quantity. Consequently, the observation of a dioxygen stretch mode by SERS does not necessarily imply that the majority species adsorbed is dioxygen.

There is a rather surprising variety of oxygen induced structures above the Ag d band, see fig. 8 – which are reproducible, at least in the case of cold deposited films ([4,12] and this work). They may represent 2p derived valence states of oxygen [14,15], states of subsurface oxygen, shifted Ag sp surface states or Ag d surface states split off the bulk d band by interaction with adsorbed and/or subsurface oxygen. To our opinion, a final assignment of all the structure observed for "chemisorbed oxygen" and the structure at 1.1 eV below E_F for physisorbed O_2 is not yet possible.

6. Summary

With respect to previous works, we reported the new observations of:
(i) a surface electronic structure 1.1 eV below E_F induced by oxygen physisorption on cold deposited silver films;
(ii) a chemisorbed O_2 state on silver films after high O_2 exposures at temperatures of about 45 K, previously only observed on silver clusters;
(iii) a "second layer" of physisorbed oxygen "on top" of this chemisorbed oxygen;
(iv) the variation of the O 1s structure during the transition from physisorbed to chemisorbed forms of oxygen.

Whereas the interpretation of the electronic structure of physisorbed oxygen raises no problems, we have not been able to present a firm assignment for the oxygen induced electronic structure in the case of oxygen chemisorption.

Acknowledgements

We thank D. Schmeisser for a preprint and F. Müller, Duisburg, for skillful technical assistance.

Note added in proof

Recently, Grant and Lambert [40] observed chemisorbed dioxygen after exposure of an Ag(111) face at 300 K to O_2 pressures of the order of 1 Torr. UPS bands were seen at 3.2 and 9.6 eV below E_F (in approximate agreement with chemisorbed "type B" dioxygen (fig. 8)). The BE_F for O 1s was 532.6 ± 0.3 eV, in agreement with a value of ~ 533 eV [34]. See, however, ref. [33]. Grant

and Lambert find it probable that some of the reported spectra in ref. [25] contain features which may be ascribed to CO_2 or CO_3, the UP spectra of the latter species on Ag(110) yielding structure at ~ 2.3, 3.6, 5.6 and 8.6 eV [14]. We find this improbable, as the system rest gas pressure is very low, see section 2. A possible contaminating CO admission during O_2 admission should be important at high O_2 pressures and high exposures to O_2. However, in this case (see spectrum e in fig. 7b) the spectrum shows no similarity to that of a surface carbonate [14]. The strongest feature of surface carbonate was found at ~ 5.6 eV [14] – but this feature is missing in spectra f to i in fig. 6.

References

[1] S. Krause, C. Mariani, K.C. Prince and K. Horn, Surface Sci. 138 (1984) 305.
[2] G. Ertl, J. Vacuum Sci. Technol. A1 (1983) 1247.
[3] N.D. Spencer and G.A. Somorjai, Rept. Progr. Phys. 46 (1983) 1.
[4] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.
[5] W.M.H. Sachtler, C. Backx and R.A. van Santen, Catalysis Rev. Sci. Eng. 23 (1981) 127.
[6] C. Pettenkofer, I. Pockrand and A. Otto, Surface Sci. 135 (1983) 52.
[7] A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, Eds. M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984).
[8] D. Schmeisser and K. Jacobi, Surface Sci. 108 (1981) 421.
[9] D. Schmeisser, K. Jacobi and D.M. Kolb, Appl. Surface Sci. 11/12 (1982) 164.
[10] E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt and N. Garcia, Phys. Rev. Letters 51 (1983) 2314.
[11] J. Eickmans, A. Goldmann and A. Otto, to be published.
[12] D. Schmeisser, The interaction of oxygen with silver clusters and surfaces (preprint).
[13] C. Benndorf, M. Franck and F. Thieme, Surface Sci. 128 (1983) 417.
[14] K.C. Prince and A.M. Bradshaw, Surface Sci. 126 (1983) 49.
[15] M.A. Barteau and R.J. Madix, Chem. Phys. Letters 97 (1983) 85.
[16] C.-T. Au, S. Singh-Boparai, M.W. Roberts and R.W. Joyner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 79 (1983) 1779.
[17] K.C. Prince, G. Paolucci, A.M. Bradshaw, K. Horn and C. Mariani, Vacuum 33 (1983) 867.
[18] D. Edquist, E. Lindholm, L.E. Selin and L. Åsbrind, Phys. Scripta 1 (1970) 25.
[19] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne and Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules (North-Holland, Amsterdam, 1969).
[20] E. Umbach and D. Menzel, Chem. Phys. Letters 84 (1981) 491.
[21] F.J. Himpsel, N. Schwentner and E.E. Koch, Phys. Status Solidi (b) 71 (1975) 615.
[22] K.-M. Ho, C.-L. Fu, S.H. Liu, D.M. Kolb and G. Piazza, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 235.
[23] W. Eberhardt and E.W. Plummer, Phys. Rev. B28 (1983) 3605.
[24] C. Backx, C.P.M. de Groot and P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
[25] P. Hofmann, K. Horn, A.M. Bradshaw and K. Jacobi, Surface Sci. 82 (1983) 49.
[26] M.A. Barteau and R.J. Madix, Surface Sci. 140 (1984) 108.
[27] C. Mariani and K. Horn, Surface Sci. 126 (1983) 279.
[28] K. Bange, D.E. Grider, J.K. Sass and T.E. Madey, Surface Sci. 136 (1984) 38.
[29] G.B. Fisher and J.L. Gland, Surface Sci. 94 (1980) 446.
[30] G.B. Fisher and B.A. Sexton, Phys. Rev. Letters 44 (1980) 683.

[31] C. Benndorf, C. Nöbl, M. Rüsenberg and F. Thieme, Surface Sci. 111 (1981) 87.
[32] M. Klaua and T.E. Madey, Surface Sci. 136 (1984) L42.
[33] Rao et al. [34] reported structure at 6.7 eV, 9.1 eV and 13.0 eV below E_F after exposing clean silver at $T_F = 100$ K to 200 L O_2. As this spectrum resembles a water spectrum, we exclude it from the further discussion.
[34] C.N.R. Rao, P. Vishnu Kamath and S. Yashonath, Chem. Phys. Letters 88 (1982) 13.
[35] B.A. Sexton and R.J. Madix, Chem. Phys. Letters 76 (1980) 294.
[36] K. Schönhammer and O. Gunnarsson, Solid State Commun. 23 (1977) 691; 26 (1978) 399.
[37] N. Rösch and D. Menzel, Chem. Phys. 13 (1976) 243.
[38] R.L. Martin and P.J. Hay, Surface Sci. 130 (1983) L283.
[39] C. Pettenkofer, J. Eickmans, Ü. Ertürk and A. Otto, Surface Sci., submitted.
[40] R.B. Grant and R.M. Lambert, Surface Sci. 146 (1984) 256.

8. Literaturverzeichnis

/ 77/ P.R. Antoniewicz, Phys.Rev.Lett. 38(1977)374

/A82/ F.J. Adrian, J.Chem.Phys. 77(1982)5302

/ABL84/ F. Abeles, Y. Borensztein, T. Lopez-Rios, Festkörperprobleme 24(1984)93

/AC77/ M.G. Albrecht, J.A. Creighton, J.Am.Chem.Soc. 9(1977)5215

/AEM59/ J.A.Allen, C.C. Evans, J.W. Mitchel in "Structure and properties of thin films" (Ed.) C.A. Neugebauer, J.B.Newkirk, D.A. Vermilyea, John Wiley & Sons, Inc. (New York 1959) p.46

/AGS81/ F.J. Arlinghaus, J.G. Gay, J.R. Smith, Phys.Rev.Lett. 23(1981)5152

/AHM81/ P.K. Aravind, E.Hood, H. Metiu, Surf.Sci.109(1981)95

/AM80/ P.K. Aravind, H. Metiu, Chem.Phys.Lett. 74(1980)301

/AM82/ V.M. Agranovich, D.L. Mills "Surface Polaritons: Electromagnetic waves at surfaces and interfaces", North Holland Publ. Co. (Amsterdam 1982) chap.9 and 10

/AS64/ J.G. Allpress, J.V. Sanders, J.Cataly. 3(1964)528

/A-W83/ E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertel, R. Miranda, K. Wandelt, Phy.Rev.Lett. 51(1983)2314

/AZ82/ K. Arya, R. Zeyher, Phys.Rev. B24(1982)1852

/AZ83/ K. Arya, R. Zeyher, Phys.Rev. B28(1983)4090

/AZ84/ K. Arya, R. Zeyer, in /CG84/ p. 419

/AZM82/ K. Arya, R. Zeyher, A.A. Maradudin, Solid State Com. 42(1982)461

/B76/ J.M. Bennett, Appl.Opt. 15(1976)2705

/BBW83/ J.Behm, C.R. Brundle, K. Wandelt, priv. Mitteilung und zur Veröffentlichung eingereicht bei J.Chem.Phys.(1985)

/BGKH77/ F.L. Battye, A. Goldmann, L. Kasper, S. Hüfner, Z.Phys. B27(1977)209

/BKO80/ J. Billmann, G. Kovacs, A. Otto, Surf.Sci. 92(1980)153

/BM82/ M.A. Barteau, R.J. Madix in "The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis" Vol. 4 (Ed.) D.A. King, D.P. Woodruff, Elsevier Sci.Pub.Comp. (Amsterdam 1982) p. 95

/BO74/ J. Bodesheim, A. Otto, Surf.Sci. 45(1974)441

/BRGW82/ G.Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl.Phys.Lett. 49(1982)178; Phys.Rev.Lett. 49(1982)57; Phys.Rev.Lett. 50(1983)120

/B-T79/ E. Burstein, Y.J. Chen, S. Lundquist, E. Tosatti, Solid State Com. 29(1979)567

/C62/ G. Carter, Vacuum 12(1962)245

/C83/ M. Chelvayohan, J.Phys. C16(1983)L323

/C84/ A. Campion, Com.Solid State Phys. 11(1984)107

/CF82/ R.K. Chang, T.E. Furtak (Ed.) "Surface enhanced Raman scattering", Plenum Press (New York 1983)

/CG84/ M. Cardona, G. Güntherrodt (Ed.) "Light scattering in solids IV", Top. in Appl.Phys. 54 Springer-Verlag (Berlin 1984)

/CH74/ P.H. Citrin, D.R. Hamann, Phys.Rev. B10(1974)4948

/CHP73/ M.A. Chesters, M. Hussain, J. Pritchard, Surf.Sci. 35(1973)161

/CKE80/ T.C. Chiang, G. Kaindl, D.E. Eastmann, Solid State Com. 36(1980)25

/CKE82/ T.C. Chiang, G. Kaindl, D.E. Eastman, Solid State Com. 41(1982)661

/CL78/ M. Cardona, L. Ley (Ed.) "Photoemission in solids", Top.Appl.Phys. 26(1978) Springer-Verlag (Berlin 1978)

/CM82/ M. Chelvayohan, C.H.B. Mee, J.Phys. C15(1982)2305

/CM83/ A. Campion, D.R. Mullins, Chem.Phys.Lett. 94(1983)576

/CP84/ C.T. Campbell, M. Paffett, Surf.Sci. 139(1984)396 and Appl.Surf.Sci. 19(1984)28

/CW78/ C.M. Chan, W.H. Weinberg, Appl.Surf.Sci. 1(1978)377

/D72/ M.M. Dubinin in "Adsorption-Desorption Phenomena" (Ed.) F. Ricca, Academica Press (London 1972) p.3

/DFMT79/ J.M. Dyke, N.K. Fayad, A. Morris, I.R. Trickle J.Phys. B12(1979)2985

/DLMB81/ D.P. DiLella, R.H. Lipson, P. Breen, M. Moskovits J.Vac.Sci.Tech. 18(1981)45

/DW83/ S.Daiser, K.Wandelt, Surf.Sci. 128(1983)L213

/E74/ N.E. Erickson, J.Vac.Sci.Techn. 11(1974)226

/EGO83/ J. Eickmans, A. Goldmann, A. Otto, Surf.Sci. 127(1983)153

/EM59/ C.C. Evans, J.W. Mitchel in /AEM59/ p.263

/EOG85/ J. Eickmans, A. Otto, A. Goldmann, Surf.Sci. 149(1985)293

/EP83/ W. Eberhardt, E.W. Plummer, Phys.Rev. B28(1983)3605

/F83/ T.E. Furtak in "Advances in laser spectroscopy", Vol.2, (Ed.) B.A. Garetz, J.R. Lombardi, J. Wiley & Sons Ltd. (New York 1983)

/FF77/ B. Feuerbacher, B. Fitton in /I77/ p. 151

/FFW78/ B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis "Photoemission and the electronic properties of surfaces" J. Wiley & Sons Ltd. (New York 1978)

/FM75/ J.C. Fuggle, D. Menzel, Surf.Sci. 53(1975)21

/G84/ B. Gumhalter, Prog.Surf.Sci. 15(1984)1

/GB82/ A. Goldmann, E. Bartels, Surf.Sci. 122(1982)L623

/GBSO84/ N. Garcia, D. Diaz, J.J. Saenz, C. Ocal, Surf.Sci. 143(1984)342

/GN80/ J.I. Gersten, A. Nitzan, J.Chem.Phys. 73(1980)3023

/GS78/ O. Gunnarson, K. Schönhammer, Phys.Rev.Lett. 41(1978)1608

/H76/ O. Hunderi, Thin Solid Films 37(1976)275

/H83/ F.J. Himpsel, Adv.Phys. 32(1983)1

/HA79/ R.M. Hexter, M.G. Albrecht, Spectrochim.Acta 35A(1979)233

/HB79/ K. Horn, A.M. Bradshaw, Solid State Com. 30(1979)545

/HF78/ G.V. Hansson, S.A. Flodström, Phys.Rev. B17(1978)473

/HHMN79/ P. Heimann, J. Hermanson, G. Miosaga, H. Neddermeyer, Phys.Rev.Lett. 42(1979)1782;ibid. 43(1979)1757

/HK84/ E. Habenschaden, J. Küppers, Surf.Sci. 138(1984)L147

/HKWE80/ J. Hulse, J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, Appl.Surf.Sci. 6(1980)453

/HM73/ O. Hunderi, H.P. Myers, J.Phys. F3(1973)683

/HNR77/ P. Heimann, H. Neddermeyer, H.F. Roloff, Proc. 7th Int.Vac.Cong. & 3rd Int.Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977) p. 2145

/H-P83/ K.M.Ho, C.L. Fu, S.H. Liu, D.M. Kolb, G. Piazza, J.Electroanal.Chem. 150(1983)235

/HSB87/ K. Horn, M. Scheffler, A.M. Bradshaw, Phys.Rev.Lett. 41(1978)822

/I77/ H. Ibach (Ed.) "Electron spectroscopy for surface analysis" Top.Cur.Phys. 4(1977), Springer-Verlag (Berlin 1977)

/IO84/ S.-I. Ishi, Y. Ohno, J.Elec.Spec.Rel.Pheno. 33(1984)85

/JC72/ P.B. Johnson, R.W. Christy, Phys.Rev. B6(1972)4370

/JD77/ D.L. Jeanmaire, R.P. van Duyne, J.Electroanal.Chem. 84(1977)1

/JKT80/ S.S. Jha, J.R. Kirtley, J.C. Tsang, Phys.Rev. B22(1980)3973

/JR82/ K. Jacobi, H.H. Rotermund, Surf.Sci. 116(1982)435

/K56/ H.D. Keith, Proc.Phys.Soc. B69(1956)180

/K72/ E. Kretschmann, Opt.Commun. 5(1972)331

/K73/ C. Kittel "Einführung in die Festkörperphysik" R. Oldenbourg Verlag (München 1973)

/K74/ E. Kretschmann, Opt.Commun. 10(1974)353

/KCE82/ G. Kaindl, T.C. Ciang, D.E. Eastman, Phys.Rev. B25(1982)7846

/KCEH80/ G. Kaindl, T.C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel Phys.Rev.Lett. 45(1980)1808

/KCM83/ G. Kaindel, T.C. Chiang, T. Mandel, Phys.Rev. B28(1983)3612

/KHE79/ J.A. Knapp, F.J. Himpsel, D.E. Eastmann, Phys.Rev. B19(1979)4952

/KK70/ E.Kröger, E. Kretschmann, Z.Phys. 237(1970)1

/KK77/ W. Kaspar, U. Kreibig, Sur.Sci. 69(1977)619

/KMPH84/ S. Krause, C. Mariani, C. Prince, K. Horn, Surf.Sci. 138(1984)305

/KNWE79/ J. Küppers, F. Nitsche, K. Wandelt, G. Ertl, Surf.Sci. 88(1979)1

/K-O82/ E.E. Koch, J. Barth, J.H. Fock, A. Goldmann, A. Otto, Solid State Com. 42(1982)897

/KS71/ D.F. Klemperer, J.C. Snaith, Surf.Sci. 28(1971)209

/KS72/ A.G. Knapp, M.H.B. Stiddard, J.Chem.Soc.Faraday I 68(1972)2139

/KW81/ A. Kiejna, K.F. Wojciechowski, Prog.Surf.Sci. 11(1981)293

/KWE79/ J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, Phys.Rev.Lett. 43(1979)928

/L77/ D.A. Long "Raman spectroscopy" Mc Graw-Hill (New York 1977)

/LBV84/ T. Lopes-Rios, Y. Borensztein, G. Vuye, Phys.Rev. B30(1984)659

/LHG78/ B.I. Lundquist, H. Hjelmberg, O. Gunnarson, in /FFW78/ p. 227

/LK71/ N.D. Lang, W. Kohn, Phys.Rev. B3(1971)1215

/L-L80/ S.G. Louie, P. Thiry, P. Pinchaux, Y. Petroff, D. Chandesris, J. Lecante, Phys.Rev.Lett. 44(1980)549

/LS81/ U. Laor, G. Schatz, Chem.Phys.Lett. 82(1981)566

/LS82/ U. Laor, G. Schatz, J.Chem.Phys. 76(1982)2888

/LS84/ S. Lowell, J.E. Shields "Powder Surface Area and Porosity", Chapmann and Hall Ltd. (London 1984)

/LVB83/ T. Lopez-Rios, G. Vuye, Y. Borensztein, Surf.Sci. 131(1983)L367

/LW82/ N.D. Lang, A.R. Williams, Phys.Rev. B25(1982)2940

/M50/ H. Mayer "Physik dünner Schichten" Wiss. Verlagsgesellschaft (Stuttgart 1950)

/M74/ J. Müller, Surf.Sci. 42(1974)525

/M75/ D. Menzel in "Interactions on metal surfaces" (Ed.) R. Gomer, Top.Appl.Phys. 4(1975)101 Springer-Verlag (Berlin 1975)

/M79/ R.J. Madix in "Chemistry and physics of solid surfaces" Vol. II (Ed.) R. Vanselow CRC Press (Boca Raton, Florida 1979) p. 63

/M82/ D. Menzel in "Chemistry and physics of solid surfaces" Vol. IV (Ed.) R. Vanselow, R. Howe, Springer Series in Chem.Phys. 20(1982)389, Springer-Verlag (Berlin 1982)

/MD76/ J.A.D. Matthew, M.G. Devey, J.Phys. C9(1976)L413

/M-E84/ R.Miranda, E.V. Albano, S. Daiser, K. Wandelt, E. Ertel, J.Chem.Phys. 80(1984)2931

/MG70/ L.I. Maisel, R.G. Glang (Ed.) "Handbook of thin film technology" Mc Graw-Hill Book Com. (New York 1970)

/M-M83/ T. Mandel, G. Kaindl, K. Horn, M. Iwan, H.U. Middelmann, C. Mariani, Solid State Com. 46(1983)713

/MP82/ L. Moerl, B. Pettinger, Solid State Com. 43(1982)315

/MW82/ D.L. Mills, M. Weber, Phys.Rev. B26(1982)1075

/N75/ B.E. Nieuwenhuys, Surf.Sci. 49(1975)363

/N82/ H. Neddermeyer, J.Phys. F12(1982)L241

/NSB74/ B.E. Nieuwenhuys, R. Bouwman, W.M.H. Sachtler, Thin Solid Films 21(1974)51

/O76/ A. Otto in "Optical properties of solids - new developments" (Ed.) B. Seraphin North-Holland Pub. Com. (Amsterdam 1976) p.679

/O83/ A. Otto, Phys.Rev. 27(1983)5132

/O84/ A. Otto in /CG84/ p.289

/OG83/ R. Opila, R. Gomer, Surf.Sci. 127(1983)569

/O-P84/ A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk, C. Pettenkofer, Surf.Sci. 138(1984)319

/OPBP82/ A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann, C. Pettenkofer in /CF82/ p. 147

/P81/ B.N.J. Persson, Chem.Phys.Lett. 82(1981)561

/P84/ I. Pockrand "Surface enhanced Raman vibrational studies at solid/gas interfaces" (Ed.) G. Höhler, Springer Tracts in Mod.Phys. 104(1984) Springer-Verlag (Berlin 1984)

/PE82/ E.W. Plummer, W. Eberhardt, Adv.Chem.Phys. 49(1982)533

/PEEO85/ C. Pettenkofer, J. Eickmans, Ü. Ertürk, A. Otto, Surf.Sci. 151(1985)9

/PO81/ I. Pockrand, A. Otto, Solid State Com. 37(1981)109

/PPO83/ C. Pettenkofer, I. Pockrand, A. Otto, Surf.Sci. 135(1983)52

/PSJL64/ D.W. Pashley, M.J. Stowell, M.H. Jacobs, T.J. Law, Phil.Mag. 10(1964)127

/PTK79/ B. Pettinger, A. Tadjedine, D.M. Kolb, Chem.Phys.Lett. 66(1979)544

/R62/ P.A. Redhead, Vacum 12(1962)203

/R67/ L. Reimer "Elektonenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden" Springer-Verlag (Berlin 1967)

/R77/ H. Raether in "Physics of thin films" (Ed.) G. Hass, M.H. Francombe, R.W. Hoffmann, Academic Press (New York 1977) Vol. 9 p. 145

/R82/ H. Raether in /AM82/ chap. 9

/R83/ H. Raether, Surf.Sci. 122(1983)624

/R84/ H.Raether, Surf.Sci, 140(1984)31

/R-D82/ B. Ritty, F. Wachtel, R. Manquenouille, F. Ott, J.B. Donnet, J.Phys. E15(1982)310

/RJ82/ H.H. Rotermund, K. Jacobi, Solid State Com. 44(1982)493

/RJ83/ H.H. Rotermund, K. Jacobi, Surf.Sci. 126(1983)32

/R-L83/ G. Rasigni, F. Varnier, M. Rasigni, J.P. Palmari, A. Llebaria, Phys.Rev. B27(1983)819

/RN77/ H.F. Roloff, H. Neddermeyer, Solid State Com. 21(1977)561

/RRPL81a/ M. Rasigni, G. Rasigni, J.P. Palmari, A. Llebaria, J.Opt.Soc.Am. 71(1981)1124

/RRPL81b/ M. Rasigni, G. Rasigni, J.P. Palmari, A. Lleberia, Phys.Rev. B23(1981)527

/RS66/ L. Reimer, C. Schulte, Naturwiss. 53(1966)489

/RZG84/ A. Redondo, Y. Zeiri, W.A. Goddard III, Surf.Sci. 136(1984)41

/S39/ W. Shockley, Phys.Rev. 56(1939)317

/S41/ R. Smoluchowski, Phys.Rev. 60(1941)661

/S69/ E. Schröder, Z.Phys. 222(1969)33

/S71/ J.V. Sanders in "Chemisorption and reactions on metallic films" (Ed.) J.R. Anderson, Academic Press (London 1971) p. 1

/S73a/ G.J. Schulz, Rev.Mod.Phys. 45(1973)378 and 423

/S73b/ G. Schön, Acta.Chem.Scand. 27(1973)2623

/S77/ B. Sonntag in "Rare Gas Solids" Vol. II, (Ed.) M.L. Klein, J.A. Venables, Academic Press (London 1977) p.1022

/S82a/ G. Schatz in /CF82/ p. 35

/S82b/ H. Seki, J.Vac.Sci.Tech. 20(1982)584

/S83/ H. Seki, J.Electron.Spec.Rel.Phenom. 30(1983)287

/SAG80/ J.R. Smith, F.J. Arlinghaus, J.G. Gay, Phys.Rev. B22(1983)4757

/S-B69/ K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werne, R. Manne, Y. Baer "ESCA applied to free molecules" North-Holland Pub.Com. (Amsterdam 1969)

/SC83/ H. Seki, T.J. Chuang, Chem.Phys.Lett. 100(1984)393

/SDA82/ D. Schmeißer, J.E. Demuth, Ph. Avouris, Chem.Phys.Lett. 87(1982)324

/SG78/ K. Schönhammer, O. Gunnarsson, Solid State Com. 26(1978)399

/SG83/ J.M. Soler, N. Garcia, Surf.Sci. 124(1983)563

/SGA80/ J.R. Smith, J.G. Gay, F.J. Arlinghaus, Phys.Rev. B21(1980)2201

/SH79/ F.K. Schulte, J. Hölzel "Solid surface physics" (Ed.) G. Höhler, Springer Tracts in Mod.Phys. 85(1979)1 Springer-Verlag (Berlin 1979)

/SHBK79/ M. Scheffler, K. Horn. A.M. Bradshaw, K. Kambe, Surf.Sci. 80(1979)69

/S-K75/ N. Schwentner, F.J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, E.E. Koch, Phys.Rev.Lett. 34(1975)528

/SS82/ D. Schumacher, D. Stark, Surf.Sci. 123(1982)384

/T32/ I. Tamm, Phys.Z.Sowj.Un. 1(1932)733

/TBBB70/ D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle "Molecular photoelectron spectroscopy" J. Wiley & Sons Ltd.(London 1970)

/TN76/ R.L. Tapping, P.R. Norton, Chem.Phys.Lett. 41(1976)252

/U83a/ H. Ueba, Surf.Sci. 131(1983)347

/U83b/ H. Ueba, Surf.Sci. 129(1983)L267

/U84/ E. Umbach, Solid State Com. 51(1984)365

/UCHU81/ M. Udagawa, C.C. Chou, J.C. Hemminger, S. Ushiodo, Phys.Rev. B23(1981)6843

/UIY82/ H. Ueba, S. Ichimura, H. Yamada, Surf.Sci. 119(1982)433

/W79/ H. Wagner in /SH79/ p. 151

/W84/ K. Wandelt, J.Vac.Sci.Tech. A2(1984)802

/WG84/ K. Wandelt, B. Gummhalter, Surf.Sci. 140(1984)355

/WH75/ B.J. Waclawski, J.F. Herbst, Phys.Rev.Lett. 35(1975)1594
/WH84/ K. Wandelt, J.E. Hulse, J.Chem.Phys. 80(1984)1340
/WS75/ S.F. Wong, G.J. Schulz, Phys.Rev.Lett. 35(1975)1429
/YE74/ J.T. Yates, N.E. Erickson, Surf.Sci. 44(1974)489

Danksagung

Die vorliegende Arbeit beruht auf Experimenten, die in den Jahren 1980 bis 1984 am Physikalischen Institut III der Universität Düsseldorf und am Laboratorium für Festkörperphysik der GHS-Universität Duisburg durchgeführt wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Otto für seine wertvollen Anregungen und seine Förderung dieser Arbeit. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die durch ihn ermöglichten Kontakte zu anderen Wissenschaftlern trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Ebenso herzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Goldmann, der mich in die theoretischen und experimentellen Details der Photoemissions-Spektroskopie einführte und mir die Experimente in Duisburg ermöglichte.

Herrn Dipl.-Ing. F. Müller, Duisburg, und Herrn P. Berger, Düsseldorf, danke ich für die hervorragende Lösung vieler technischer Probleme. Bei Herrn Dr. U. Santore bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Herstellung der elektronenmikroskopischen Bilder. Für die Ausführung der Zeichnungen dieser Arbeit danke ich Frau B. Derks.

Außerdem danke ich allen anderen Mitarbeitern des Physikalischen Institutes III, besonders Henning, Iven, Jürgen, Roland, Christian, Ümit und Michael, für viele Diskussionen über physikalische Fragen und für ihr freundschaftliches Verhalten.

Schließlich bedanke ich mich ganz besonders herzlich bei meiner Ehefrau Gabriele für ihre Geduld und ihre Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Lebenslauf

Persöhnliche Daten:

Name:	Johannes Hermann Eickmans
Geburtstag:	20. 07. 1955
Geburtsort:	4180 Goch 1
Familienstand:	verheiratet seit 11. 05. 1984

Schule:

1962 - 1966	St. Georg Volksschule in Goch
1966 - 1974	Coll. Aug. Gaesdonck Gymnasium bei Goch mit Abschluß
06. 06. 1974	Abitur

Studium:

15. 10. 1974	Physikstudium an der West. Wilh. Universität Münster mit Abschluß
12. 10. 1976	Diplom-Physiker-Vorprüfung
15. 10. 1976	Physikstudium an der Universität Düsseldorf mit Abschluß
07. 07. 1980	Diplom-Physiker
31. 01. 1985	Dr.rer.nat. der Universität Düsseldorf

Beruf:

01. 10. 1980 bis 31. 07. 1985	wiss. Angestellter am Physikalischen Institut III der Universität Düsseldorf

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606